



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY**

**A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGI**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**VLIV TEPLOTY NA ELEKTROCHEMICKÉ  
PARAMETRY AKUMULÁTORU LI-S**

EFFECT OF TEMPERATURE ON ELECTROCHEMICAL PARAMETERS OF LI-S  
BATTERY

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Jan Bečan

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Kamil Jaššo

BRNO 2019

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Jan Bečan

**ID:** 197641

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2018/19

## NÁZEV TÉMATU:

### Vliv teploty na elektrochemické parametry akumulátoru Li-S

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se lithiovými bateriemi se zaměřením zejména na systémy lithium-síra.

Popište teoretický vliv teploty na akumulátory, zejména na systém Li-S.

Zjistěte fyzikální a elektrochemické vlastnosti Li-S článků pomocí vybraných metod při různých teplotách okolí.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 4.2.2019

**Termín odevzdání:** 30.5.2019

**Vedoucí práce:** Ing. Kamil Jaššo

**Konzultant:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

# Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou lithium-sirných akumulátorů a vlivem teplot na jeho elektrochemické parametry. Teoretická část práce je věnována primárním a sekundárním bateriím a jejich vývoji v průběhu času, materiálům kladných a záporných elektrod pro lithium-iontové akumulátory a bateriím nové generace. Experimentální část práce se zabývá přípravou elektrodového materiálu pro lithium-sirný akumulátor, skládáním elektrochemické cely a měřením hodnot cyklování nabíjení/vybíjení při různých teplotách.

## Klíčová slova

Lithium-sirné akumulátory, síra, lithium, anoda, katoda, baterie, Li-S, Li-ion, cyklická voltametrie, galvanostatické cyklování

## Abstract

This bachelor's thesis deals with the production of lithium-sulfur battery and the effect of changing temperatures on its electrochemical parameters. The theoretical part is focused on primary and secondary batteries and their historical evolution, anode and cathode materials for lithium-ion batteries and next-generation batteries. The practical part is focused on preparing the electrode material for lithium-sulfur battery, completion of electrochemical cell and measuring the values of cycling charge/discharge at different temperatures.

## Keywords

Lithium-sulfur battery, sulfur, lithium, anode, cathode, battery, Li-S, Li-ion, cyclic voltammetry, galvanostatic cycling

## Bibliografická citace

BEČAN, Jan. *Vliv teploty na elektrochemické parametry akumulátoru Li-S* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119587>.  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Kamil Jaššo.

# **Poděkování**

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing Kamilu Jaššovi za užitečnou metodickou a odbornou pomoc a cenné rady při zpracování bakalářské práce.

# Obsah

Úvod .....	7
1 Základní rozdělení baterií.....	8
1.1 Primární baterie .....	8
1.1.1 Zinko-uhlíkové .....	8
1.1.2 Alkalické.....	9
1.1.3 Lithium-železo disulfid ( $\text{Li-FeS}_2$ ) .....	10
1.1.4 Lithium-tionyl chlorid ( $\text{LiSOCl}_2$ / LTC) .....	10
1.2 Sekundární baterie .....	11
1.2.1 Olověný akumulátor .....	11
1.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor (NiCd) .....	12
1.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor (NiMH).....	12
1.2.4 Lithium-iontové (Li-ion) akumulátory .....	13
2 Lithium-iontové akumulátory (Li-ion) .....	13
2.1 Materiály pro zápornou elektrodu .....	14
2.2 Materiály pro kladnou elektrodu .....	15
2.2.1 Lithium kobalt oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ).....	15
2.2.2 Lithium mangan oxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) .....	15
2.2.3 Lithium nikl mangan kobalt oxid ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ / NMC) .....	16
2.2.4 Lithium železo fosfát ( $\text{LiFePO}_4$ ).....	17
2.2.5 $\text{LiNiCoAlO}_2$ .....	17
3 Baterie nové generace s obsahem lithia .....	18
3.1 Baterie lithium-vzduch (Li-air).....	18
3.2 Baterie lithium-síra (Li-S).....	19
4 Experimentální část .....	21
4.1 Příprava kladné elektrody .....	21
4.2 Složení elektrochemické měřicí cely .....	21
4.3 Použité metody měření.....	22

4.3.1	Cyklická voltametrie (CV) .....	22
4.3.2	Galvanostatické cyklování .....	23
5	Vlastní měření .....	24
5.1	Měření baterie při teplotě 60 °C .....	24
5.2	Měření baterie při teplotě 40 °C .....	25
5.3	Měření baterie při teplotě 22 °C .....	27
5.4	Měření baterie při teplotě –20 °C .....	28
5.5	Srovnání jednotlivých měření .....	30
5.6	Porovnání elektrod pod rastrovacím elektronovým mikroskopem .....	31
5.6.1	Elektroda před měřením .....	31
5.6.2	Elektroda vzorku za teploty 40 °C .....	32
5.6.3	Elektroda vzorku za teploty –22 °C .....	32
6	Závěr .....	33
	Seznam použité literatury .....	35
	Seznam obrázků .....	40

# Úvod

Kvůli rychlému pokroku v elektronice je potřebné vyvíjet nové baterie s vysokou hustotou energie. Problémem je, že vývoj v oblasti baterií není tak rychlý jako ten v elektronice, kde podle Moorova zákona dojde k prudkému vývoji zhruba každé dva roky. Největší důraz je kladen na velikost akumulátorů, jejich kapacitu, odolnost, a to jak teplotní, tak i mechanickou, životnost, váhu, bezpečnost, a především na jejich cenu. V poslední době se z velké části přihlíží i na ekologickou stránku věci. V dnešní době jsou nejrozšířenějším typem baterií na trhu lithium-iontové baterie. Nevýhodou je, že co se týče vývoje v oblasti jejich výzkumu, tento typ akumulátorů se blíží svým technickým limitům. To je důvod hledání nových přenosných zdrojů energie.

První funkční primární galvanický článek, tzv. Voltův sloup sestrojil Alessandro Volta v roce 1799. Skládal se ze zinkového a měděného plíšku a plsti, která byla namočená v roztoku soli a slabé kyseliny. [1]

V roce 1859 vynalezl Gaston Planté olověnou baterii, která se dala znovu dobíjet. Olověný akumulátor se skládal z olověné záporné elektrody a oxidu olovnatého ponořeného do kyseliny sírové jako kladné elektrody. Jeho baterie se jako první začaly používat ve vlakových vozech. I navzdory její vysoké hmotnosti a velkému objemu dosahovala baterie pozoruhodných hodnot, co se týče poskytnuté energie. [1]

Dalším velkým pokrokem ve vývoji akumulátorů byl Leclanchého článek. Vynalezl ho francouzský vědec Georges Leclanché v roce 1866. Princip tohoto článku je stále využíván v primárních bateriích, a to jako zinko-uhlíkové akumulátory (viz. Zinko-uhlíkové), a v alkalických bateriích. [2]

V dnešní době jsou nejvíce využívány lithium-iontové baterie, které byly uvedené na trh v roce 1991 firmou Sony Corporation. Ovšem myšlenka na baterii, v níž se ionty lithia pohybují mezi anodou a katodou, zde byla již od 70. let minulého století. Při jednom z prvních pokusů, na rozdíl od do té doby používaných baterií, byla jako materiál pro elektrody použita lithiová elektroda wolframu a disulfidová titanová elektroda. Potenciální okno sice bylo jen v rozmezí od 0,8 V do 2,2 V, ale i tak to byl úspěch. [3]

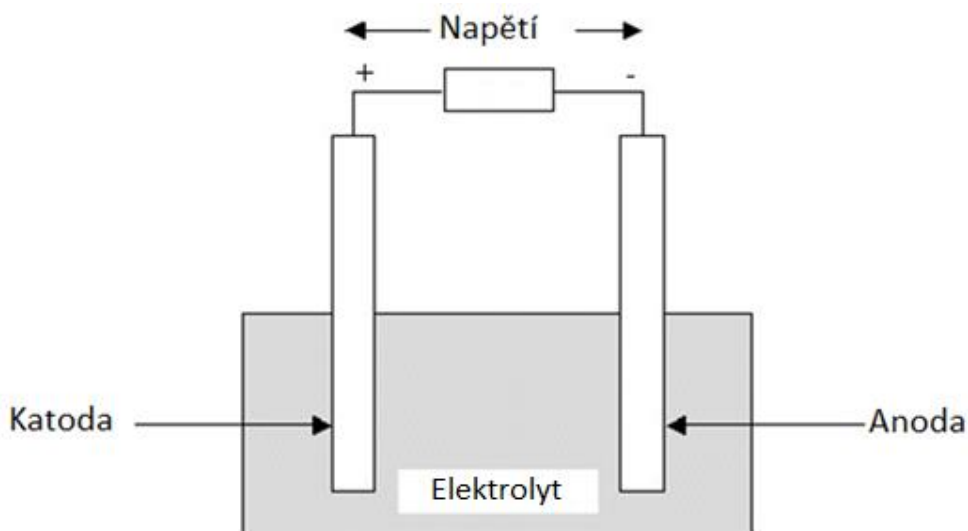


# 1 Základní rozdělení baterií

Baterie je elektrochemický zdroj, který slouží pro úschovu elektrické energie. Jeho celkové napětí určuje rozdíl potenciálů mezi elektrodami. Fungují na dvou základních principech, a to buď na interkalačním procesu nebo za pomoci chemických reakcí. Dají se rozdělit na primární (jednorázové) a sekundární (dobíjecí).

Baterie jsou složeny ze tří základních komponentů:

- Anoda – je v prvním cyklu negativně nabitá elektroda, která do svého okolí uvolňuje elektrony a oxiduje během elektrochemické reakce.
- Katoda – je v prvním cyklu kladně nabitá elektroda, která přitahuje elektrony, které byly uvolněny z anody.
- Elektrolyt – umožňuje pohyb elektronů z anody na katodu během nabíjení a vybíjení baterie. Většinou je ve formě tekutiny.



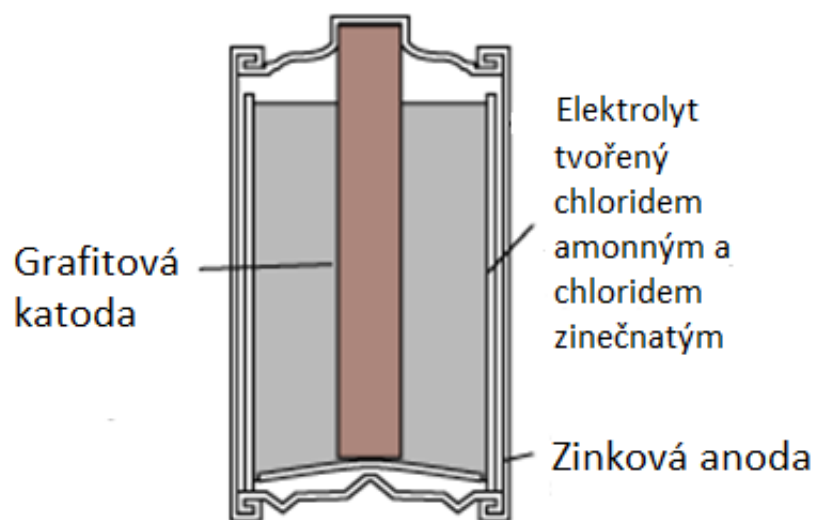
Obrázek 1 - základní struktura baterie [4]

## 1.1 Primární baterie

Jsou takové baterie, u kterých nemůže docházet k cyklickému nabíjení a vybíjení. Jejich hlavní výhody jsou vysoká specifická energie, dlouhá doba skladování a okamžitá připravenost. Mohou být přepravovány na vzdálená místa a používány okamžitě i po dlouhém uskladnění. Jsou také snadno dostupné a šetrné k životnímu prostředí při likvidaci. Největší využití nacházejí v domácí elektronice ve formě AA, AAA (cylindrických) a knoflíkových baterií.

### 1.1.1 Zinko-uhlíkové

Je to jeden z nejlevnějších typů primárních baterií. Jmenovité napětí mají 1,5 V. Stejně jako alkalické baterie, vychází jejich princip z Leclanchého článku (obrázek 2), ovšem s tím rozdílem, že elektrolyt zde není kapalinou ale pastou. [5]

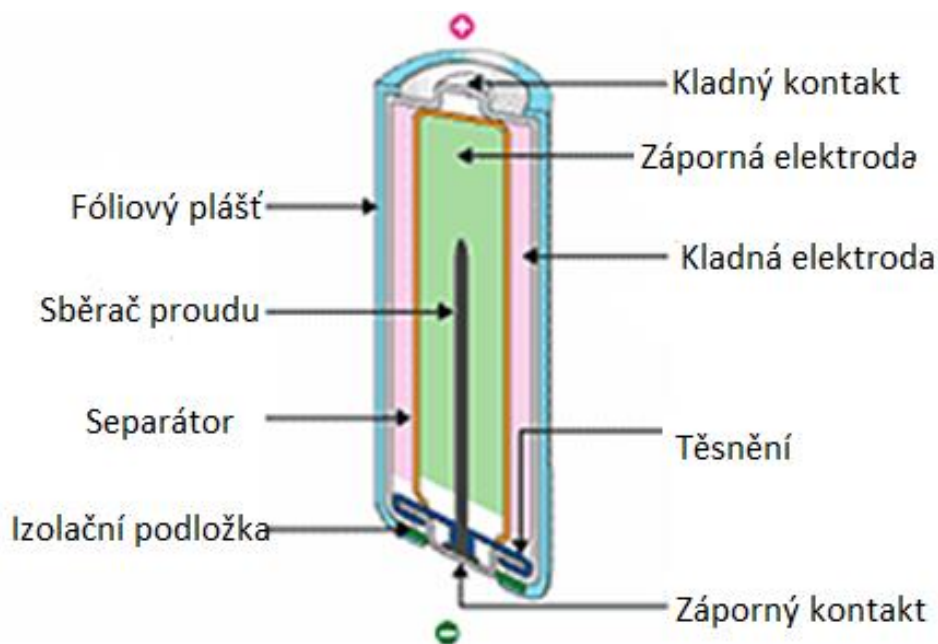


Obrázek 2 - struktura zinko-uhlíkové baterie [6]

### 1.1.2 Alkalické

Alkalické baterie jsou jedny z nejpoužívanějších primárních baterií. Vychází z Leclanchého baterie. Oproti zinko-uhlíkovým bateriím jsou schopné dodat více energie a mají větší vybíjecí proud. Jmenovité napětí mají v rozmezí 1,5–1,6 V. Jejich hlavní výhodou je jejich nízké samovybíjení díky čemuž dosahují dlouhé doby skladovatelnosti. Používají se v dětských hračkách, svítlkách atd. v podobě AA a AAA baterií. [7]

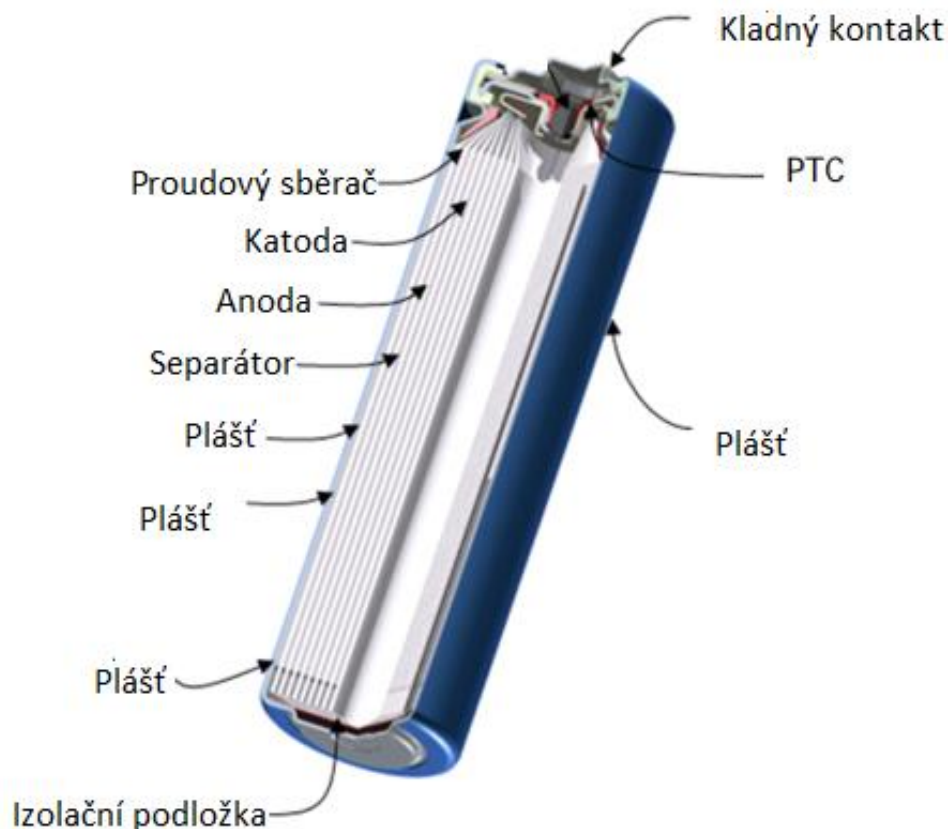
Alkalický článek používá roztok chloridu amonného jako elektrolyt. V roztoku je ponořena zinková tyč s povrchem z rtuti (v dnešní době se vyrábí i bezrtuťové), která zde působí jako záporná elektroda. Jako kladná elektroda je zde použita burelová tyč. [2; 8]



Obrázek 3 - vnitřní struktura primární alkalické baterie [9]

### 1.1.3 Lithium-železo disulfid (Li-FeS<sub>2</sub>)

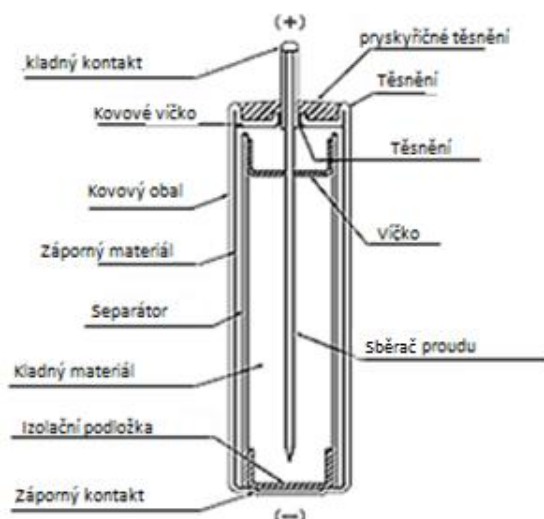
Lithiové baterie obvykle dodávají 3 V a více. Li-FeS<sub>2</sub> jsou ale výjimkou. Kvůli kompatibilitě s formáty AA a AAA mají jmenovité napětí 1,5 V. Oproti alkalickým bateriím mají vyšší kapacitu a nižší vnitřní odpor. Jejich dalšími výhodami jsou zlepšená účinnost při nižších teplotách (až  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nízké samovybíjení a dlouhá doba skladovatelnosti (udává se až 15 let při ideální teplotě). Pro kladnou elektrodu je zde použito lithium a pro zápornou elektrodu disulfid železa. Naproti tomu mají vyšší cenu a je problém s jejich přepravou kvůli vysokému obsahu lithia v anodě. [5; 10]



Obrázek 4 - vnitřní struktura lithium-železo disulfid baterie typu AA [10]

### 1.1.4 Lithium-tionyl chlorid (LiSOCl<sub>2</sub> / LTC)

Jedná se o jeden z nejodolnějších typů lithiových primárních baterií. Jako anoda je zde použito lithium a jako katoda porézní sběrač proudu (current collector) napuštěný tionylchloridem. Mají výbornou teplotní odolnost, která se pohybuje v rozsahu od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pro speciální aplikace až do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a jsou schopné odolávat silným vibracím. Jejich jmenovité napětí je 3,6 V. Další z výhod je i jejich extrémně nízké samovybíjení, které se pohybuje zhruba okolo 1 % jejich kapacity za rok, čímž je zajištěna jejich dlouhá doba skladovatelnosti. Kvůli vysokému vnitřnímu odporu mohou být ale použity pouze pro mírné zatížení. [5; 11]



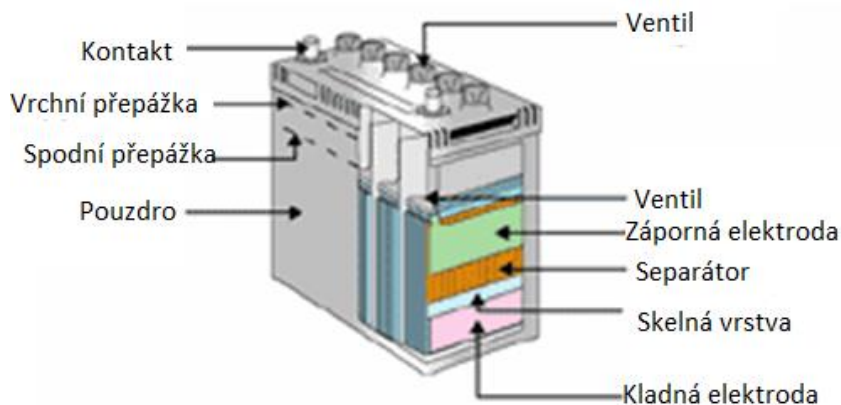
Obrázek 5 - struktura LTC baterie [12]

## 1.2 Sekundární baterie

Oproti primárním bateriím se dají znovu dobíjet, a to s velkým počtem opakování cyklů. Jejich výkony se pohybují od jednotek wattů do stovek kilowattů. Díky jejich širokému využití se vyrábí v široké škále provedení. Nevýhodou je, že jsou podstatně dražší než primární baterie.

### 1.2.1 Olověný akumulátor

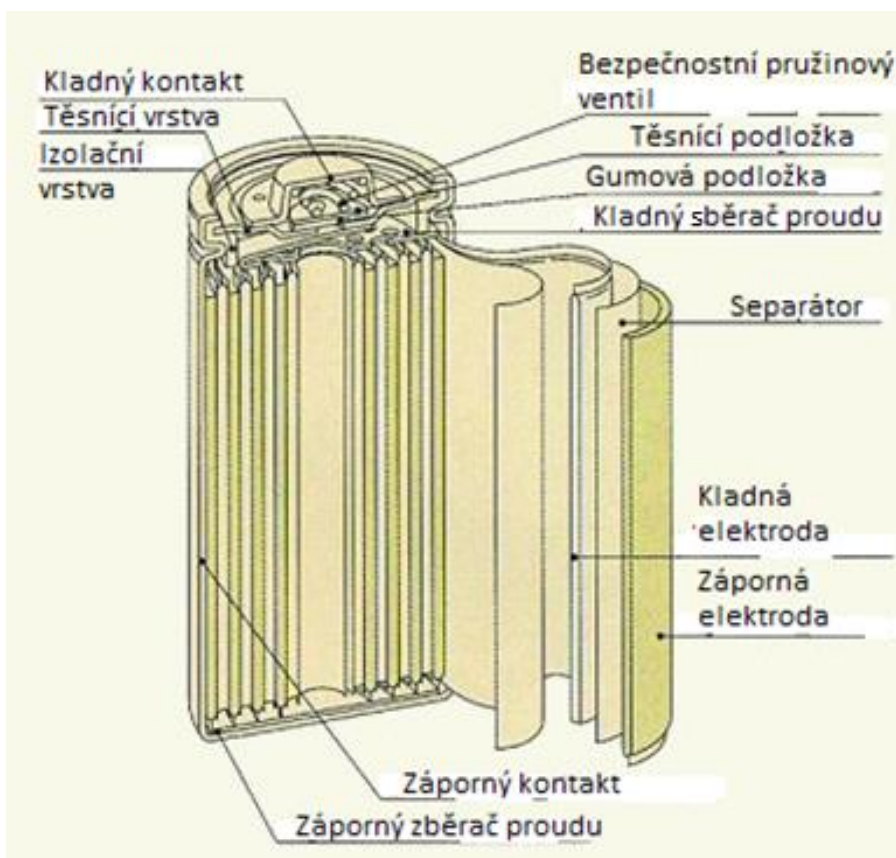
Největší využití nachází v automobilovém průmyslu. Jako anodový materiál je zde použito olovo, jako katodový materiál oxid olova a jako elektrolyt kyselina sírová. Využívány jsou zejména pro jejich nízkou cenu, nízkou náchylnost k nešetrnému používání díky velké dostupnosti olova a pro nízké samovybíjení. Nevýhodou je jejich velká hmotnost a nižší měrná energie. Problémem však je, že špatně snáší vybitý stav. Proto musí být skladovány v dobitém stavu. Kvůli obsahu olova byly z počátku nešetrné k životnímu prostředí. Ovšem díky vyvíjejícím se technologiím lze dnes použité olovo z velké části recyklovat. [13]



Obrázek 6 - vnitřní struktura olověného akumulátoru [14]

### 1.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor (NiCd)

Jedná se o jeden z nejdolnějších typů akumulátorů. V této době se už NiCd akumulátory ve většině světa nepoužívají. Problémem je obsah toxického kadmia a jejich výrazný paměťový efekt. To znamená, že pokud nedochází k periodickému cyklu úplného nabití, dochází ke ztrátám kapacity akumulátoru. A to kvůli tomu, že si baterie pamatuje hodnotu jejího předchozího napětí. Takže když se jednou nabije například na 70 % své kapacity, už nikdy u ní nebude možné dosáhnout vyšší hodnoty. Výhodami jsou vysoký výkon, dlouhá doba skladovatelnosti (a to i ve vybitém stavu), dobré využití i při nižších teplotách a také fakt, že jsou k dispozici v široké škále velikostí a výkonů. Naopak nevýhodou je jejich relativně nízká specifická energie, již zmíněný paměťový efekt, vysoké samovybíjení a nízké napětí článku (okolo 1,2 V), takže k dosažení vysokých napětí je jejich potřeba velké množství, což vede k větším rozměrům akumulátorů. [15; 16]



Obrázek 7 - vnitřní struktura NiCd baterie typu AA [16]

### 1.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor (NiMH)

Kladná elektroda je tvořena hydroxidem niklu ( $\text{NiOOH}$ ) a záporná elektroda vodíkovou slitinou kovu (MH). Oproti NiCd bateriím mají větší hustotu energie a jsou lehčí. Bohužel jsou však citlivější na teplo, což například při použití v elektrickém nářadí snižuje jejich životnost. I tak se ale jedná o jedny z nejpoužívanějších dobíjecích AA a AAA baterií na trhu. Kapacita jedné AA baterie se pohybuje okolo 2700 mAh s napětím 1,2 V. [15; 17]



Obrázek 8 - vnitřní struktura NiMH baterie typu AA [17]

#### 1.2.4 Lithium-iontové (Li-ion) akumulátory

Problematicke lithium-iontových baterií je věnovaná kapitola číslo 2.

## 2 Lithium-iontové akumulátory (Li-ion)

V dnešní době se jedná o jedny z nejpoužívanějších akumulátorů. Pracují na principu interkalačního procesu. Interkalační proces je pohyb jednotlivých iontů mezi elektrodami, bez výrazné změny struktury. Běžná specifická energie Li-ion baterií se pohybuje v rozmezí 100–265 Wh/kg<sub>baterie</sub>. [18; 19]

Li-ion články se v důsledku jejich použití a vystavení podmínkám životního prostředí degradují. Tato degradace ovlivňuje schopnost článků ukládat energii a uspokojovat požadavky na energii, což nakonec vede k jejich úplnému zničení. To je způsobeno vysokým počtem fyzikálních a chemických mechanismů, které ovlivňují jednotlivé složky článků (elektrody, elektrolyt, separátor a proudové kolektory). Chemickými mechanismy je myšlena například pevná elektrolytická mezifáze. Ta způsobuje spotřebu elektrolytu a snižuje životnost (počet cyklů) a účinnost baterie. [20]

Jmenovité napětí lithium-iontových baterií se většinou pohybuje okolo 3,6 V. Díky jejich vysokým výkonům jsou některé druhy schopné dodat pulsy o výkonech až 40 C po dobu 2 s. K jejich širokému použití také napomáhá nízké samovybíjení, které se při ideální teplotě 20 °C, udává maximálně 8 % za měsíc. Při srovnání např. s NiCd primárními bateriemi nemají paměťový efekt. [20]

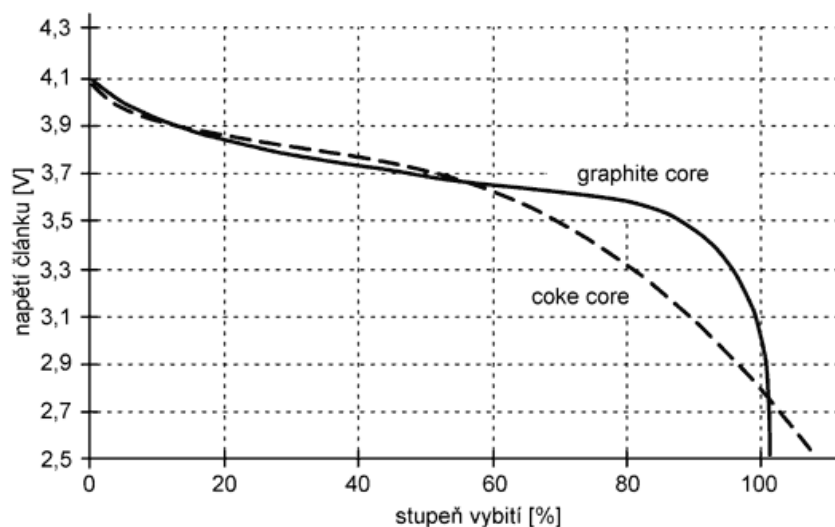
Jednou z nevýhod lithium-iontových baterií, jsou pracovní teploty, které se pohybují od –20 °C do +60 °C. Kvůli problémům s podvybíjením a přebíjením obsahují akumulátory různé řídicí systémy, které zvyšují bezpečnost při používání.



## 2.1 Materiály pro zápornou elektrodu

Grafit je jeden z nejvíce používaných materiálů pro výrobu záporné elektrody u Li-ion baterií. Jeho potenciál oproti lithiu je 0,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Z grafitových materiálů se nejčastěji používá přírodní grafit, a to kvůli jeho nízké ceně a dobré dostupnosti. Při ideálním uspořádání připadá jeden atom lithia na šest atomů uhlíku, což znamená teoretickou měrnou kapacitu 372 mAh/g. Problémem u grafitu je tvorba pevné elektrolytické mezifáze. [21; 22]

Koks se používal v prvních komerčně prodávaných Li-ion bateriích. Oproti grafitu má ale nižší konečné vybíjecí napětí (2,5 V, uhlík má 3 V) a jinou vybíjecí křivku. Kvůli těmto nedostatkům se od něj nakonec upustilo. [23]



Obrázek 9 - porovnání vybíjecí křivky grafitové (graphite) a koksové (coke) elektrody v Li-ion akumulátorech [23]

Křemík jako materiál pro zápornou elektrodu, má potenciál oproti lithiu 0,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Na rozdíl od grafitu má teoretickou měrnou kapacitu 4200 mAh/g, což je více než desetinásobně vyšší hodnota. Tato vysoká kapacita vyrovnává jeden z nedostatků křemíku, a to vysokou atomovou hmotnost. Dalším nedostatkem je rozpínání křemíku. Křemík po nasycení lithnými atomy rozpíná svůj objem až o 400 % své velikosti, čímž dochází ke konstantnímu rozpadu a formování SEI vrstvy (dochází k trvalé ztrátě kapacity). [21; 24]

Lithium titan oxid (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / LTO) je ve formě spinelové struktury. Potenciál, oproti lithiu, je 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Články vytvořené s touto elektrodou mají většinou jmenovité napětí 2,4 V, mohou být rychle nabíjeny a mají vybíjecí proud 10 C nebo desetinásobek své jmenovité kapacity. Výhodou je, že mají vyšší počet cyklů než standartní Li-ion akumulátory, jsou bezpečné a mají vynikající chování při nízkých teplotách. Při -30 °C dosahují 80 % své kapacity. Nejčastěji se používají v elektromobilech a solárních pouličních lampách. [18; 19; 22]

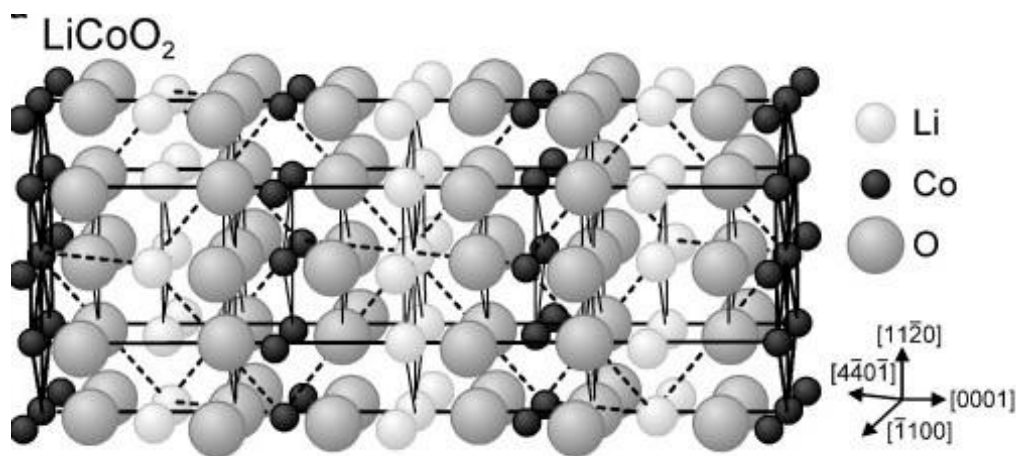
## 2.2 Materiály pro kladnou elektrodu

Jako materiály pro zápornou elektrodu Li-ion baterií se využívá zejména oxidů tranzitních kovů a jejich kombinací.

### 2.2.1 Lithium kobalt oxid ( $\text{LiCoO}_2$ )

Tento elektrodový materiál se začal hojně využívat v mobilních telefonech díky své vysoké měrné energii. Potenciál oproti lithiu je 3,9 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Jak lze vidět na obrázku 10, má vrstvenou strukturu. Nevýhodou baterií s tímto materiálem jako kladnou elektrodou je relativně krátká životnost, nízká teplotní stabilita a toxicita. [18; 25; 22]

Baterie se také nemůže nabíjet ani vybíjet proudem, který je větší než jeho C-rating. Výrobci uvádí, že optimální C-rating je 0,8C (například při 2400 mAh, proud 2000 mA). [18]

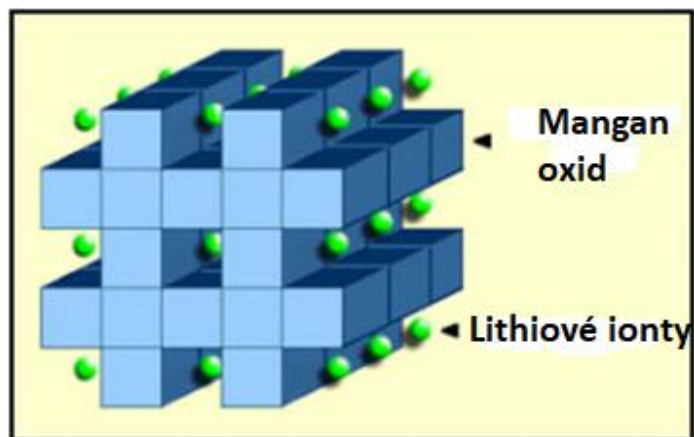


Obrázek 10 – krystalová struktura katody [26]

### 2.2.2 Lithium mangan oxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

Důvodem využití tohoto katodového materiálu bylo snížení vnitřního odporu, zlepšení manipulace s proudem a lepší teplotní stabilita. Má spinelovou strukturu. Malý vnitřní odpor zajišťuje rychlé nabíjení a velký vybíjecí proud. Potenciál vůči lithiu je 4,1 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Pokud se baterie s touto elektrodou zatíží maximálním vybíjecím proudem po dobu delší, než je jedna sekunda, dojde k nashromáždění tepla, ovšem teplota baterie by neměla překročit hodnotu 80 °C. Nejvíce akumulátorů s tímto katodovým materiálem se používá ve zdravotnictví, elektrickém nářadí a částečně v hybridních a elektrických vozidlech. [18; 25]





Obrázek 11 - struktura krystalové mřížky Li-mangan oxidu [18]

### 2.2.3 Lithium nikl mangan kobalt oxid ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ / NMC)

Nejčastější kombinace tohoto katodového uspořádání je jedna třetina nikl, jedna třetina kobalt a jedna třetina mangan. To můžeme zapsat ve tvaru 1-1-1. Jednou z výhod tohoto uspořádání je úspora kobaltu a tím pádem také nižší cena. Další kombinací katodových materiálu je pět desetin niklu, tři desetiny kobaltu a dvě desetiny manganu (5-3-2). Jsou možné i jiné kombinace a poměry materiálu, ovšem dva zmíněné jsou nejrozšířenější. [18; 25]

Tyto systémy mohou být přizpůsobené jako vysokokapacitní nebo vysokonapěťové. Například NMC článek 18650 (Obrázek 12) pro vysoké kapacity má kapacitu přibližně 2800 mAh a může dodávat proud 4–5 A. Oproti tomu NMC článek 18650 pro vysoké výkony má kapacitu pouze asi 2000 mAh ale disponuje vybíjecím proudem až 20 A. Tyto všechny parametry ale záleží na kombinaci materiálů v článku. [18; 19]

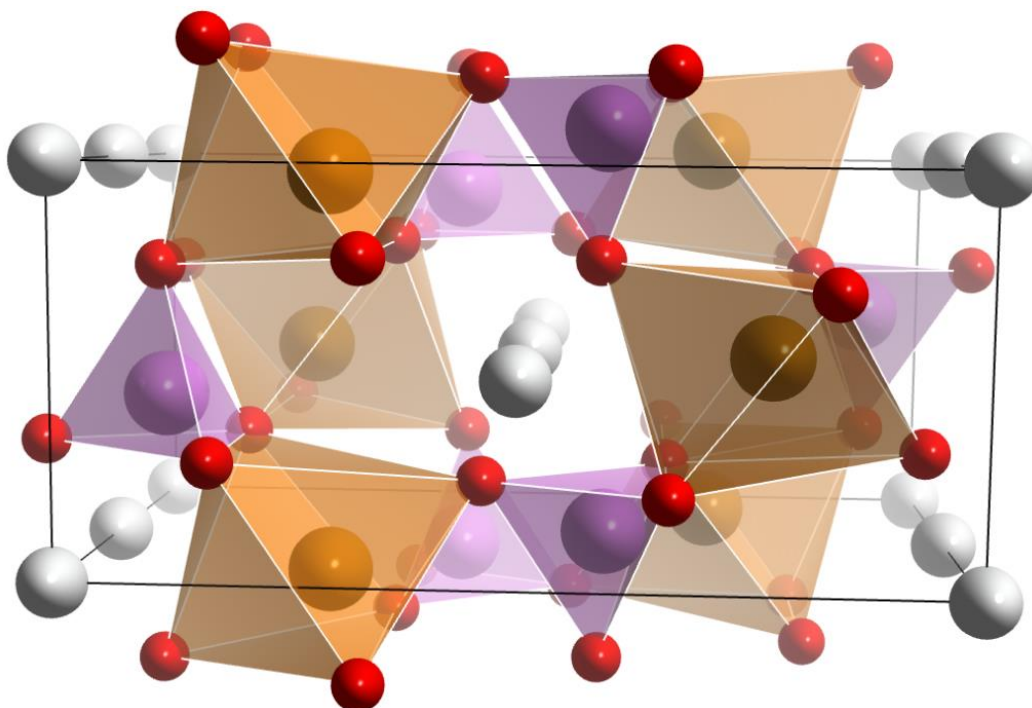


Obrázek 12 - článek 18650 [27]

#### 2.2.4 Lithium železo fosfát (LiFePO<sub>4</sub>)

LiFePO<sub>4</sub> má napěťový potenciál oproti lithiu 3,45 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Katodovou strukturou je olivín. Nabízí nízký vnitřní odpor a je odolnější při dlouhodobém stavu plného nabití. Problémem je rychlejší samovybíjení, což má za následek stárnutí baterií s touto katodou. I toto se dá redukovat například lepší řídicí jednotkou, což se ale projeví na zvýšení ceny. [18; 19]

Baterie s touto katodou mají velké využití v automobilovém průmyslu. Zde jsou nabíjeny například na napětí 14,4 V. Po stavu plného nabití se udržuje tzv. topping charge. To znamená, že v okamžiku plného nabití baterie spadne proud na minimum a tím udržuje již zmíněné napětí 14,4 V. Tento stav je znám jako CC-CV (constant current – constant voltage). [19; 28]



Obrázek 13 – olivínová struktura lithium železo fosfátové kladné elektrody [29]

#### 2.2.5 LiNiCoAlO<sub>2</sub>

Baterie s LiNiCoAlO<sub>2</sub> katodou, označované také jako NCA jsou hojně používané pro elektromobily. Jednou z hlavních nevýhod je vysoká cena při výrobě. Druhá je bezpečnost. Kvůli snížené stabilitě vyžadují speciální zařízení na monitorování stavu, což jen zvyšuje cenu. Výhody jsou podobné jako u NMC akumulátorů. Dlouhá životnost, vysoká měrná energie a energetická hustota. [30]

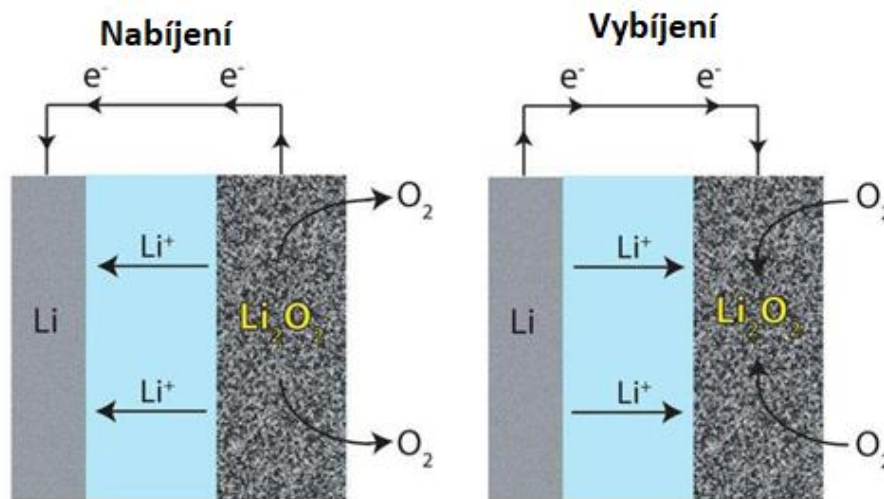
### 3 Baterie nové generace s obsahem lithia

Existuje naléhavá potřeba rozvoje účinných, bezpečných a cenově dostupných baterií pro přenosnou elektroniku a elektrická vozidla. Bohužel, vývoj baterií se nevyvíjí tak rychle, jako vývoj nové elektroniky a nedokáže uspokojit poptávku na trhu. V posledních letech přitahují dobíjecí baterie kov-vzduch (metal-air) a lithium-síra velký zájem jako možné řešení pro ukládání energie. Důvodem je, že se lithium-iontové baterie blíží svým technickým limitům.

#### 3.1 Baterie lithium-vzduch (Li-air)

Tento systém baterií je znám již od 70. let minulého století. Největší pozornost na sebe upoutal v oblastech elektromobilů. V případě plné funkčnosti by mohla tato baterie konkurovat benzínovým motorům z hlediska využitelné hustoty energie. Ta se u benzínu udává okolo 11500 Wh/Kg, což je téměř i teoretická hodnota lithium-air baterií. Ovšem reálná hodnota je mnohem nižší. Ta se pohybuje okolo 2000 Wh/Kg. [31]

Základním principem je elektrochemická oxidace kovového lithia v anodě a redukce kyslíku v katodě. Výsledkem reakce je  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (peroxid lithia). Teoreticky by se mohla dát tato baterie dobíjet pomocí připojeného externího potenciálu, který by po připojení obrátil chod celého akumulátoru. Problémem je usazení peroxidu lithia na katodě, který ji tímto izoluje od dalších reakcí, čímž dochází ke snížení kapacity. Částečně protože kyslík a kovové lithium jsou velmi reaktivní, a z části proto, že vzduch nabízí kromě kyslíku spoustu složek, které mohou chemicky reagovat. [32]



Obrázek 14 - princip vybíjení a nabíjení Li-air baterií [32]

### 3.2 Baterie lithium-síra (Li-S)

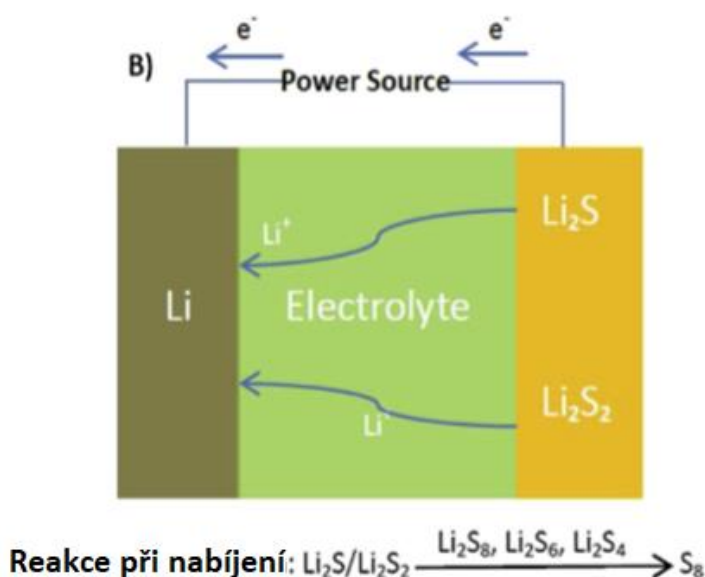
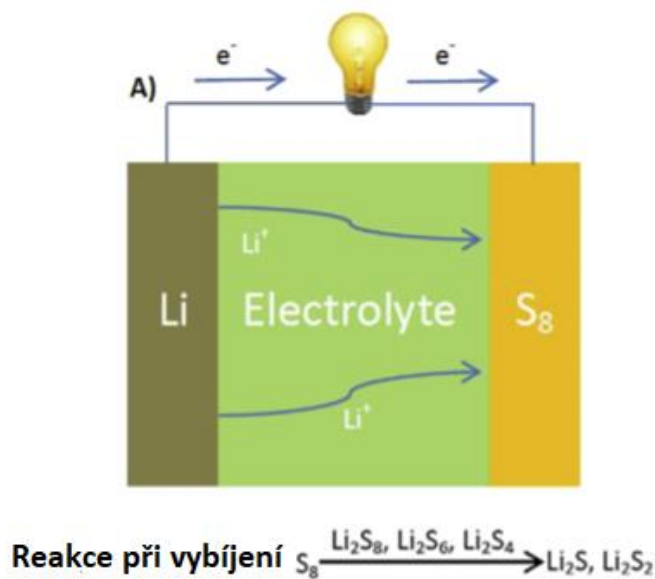
Lithium-sírné baterie jsou jednou z nejslibnějších kombinací materiálu ze skupiny tzv. next-gen. baterií. Důvodem je použití síry, jejíž teoretická kapacita dosahuje 1672 mAh/g. Kombinací lithia a síry se dá teoreticky dosáhnout měrné energie více než 3000 Wh/Kg aktivního materiálu, což je například mnohonásobně více než u lithium-iontových baterií, u kterých se hodnota pohybuje v rozmezí 140–240 Wh/Kg. Síra je výhodná i z ekonomického hlediska. Je totiž považována za odpadní materiál, což se odráží na její nízké ceně a dostupnosti. Výhodou je i šetrnost k životnímu prostředí. Ovšem síra jako materiál s sebou přináší i některé nevýhody, jako je její nízký potenciál vůči Li/Li<sup>+</sup> (2,1 V) či slabá elektronová vodivost. [33; 34]

Ovšem reálně baterie lithium-síra dosahují kapacity 400-500 Wh/Kg. Oproti lithium-iontovým bateriím zde neprobíhá interkalační proces (pohyb jednotlivých iontů mezi anodou a katodou). V lithium sírných bateriích totiž dochází k chemickým reakcím. [33; 35]

Jako záporná elektroda je zde použito čisté lithium a jako kladná elektroda směs síry, uhlíku a pojiva. Dále je tu porézní separátor namočený v elektrolytu. Separátor zabraňuje průchodu elektronů, a to z toho důvodu, aby nedošlo ke zkratu. [36]

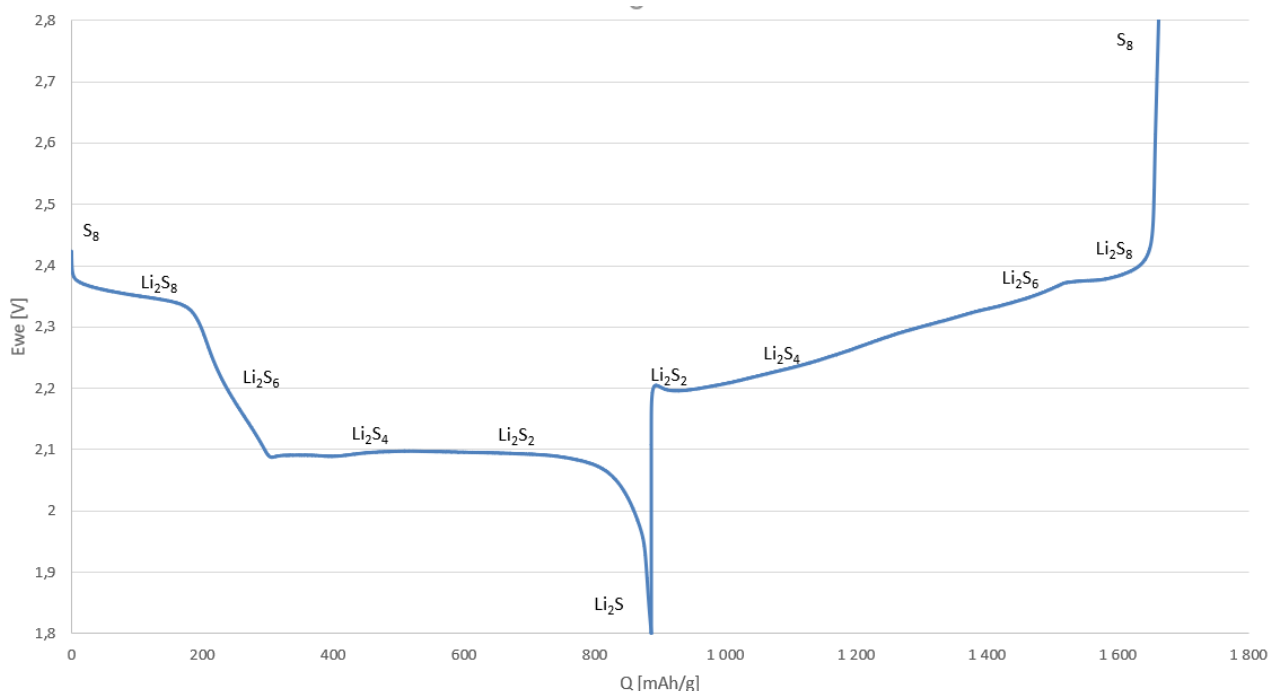
Během vybíjení dochází k rozpadu osmiatomové molekuly síry na polysulfidové řetězce Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> až Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (viz Graf 1) a konečným produktem rozpadu je sulfid lithný. V ten moment se baterie považuje za vybitou.

Problémem je, že se některé polysulfidové řetězce během rozpadu rozpouštějí v elektrolytu a přecházejí na stranu kovového lithia, čímž dochází k její pasivaci a ke ztrátě aktivního materiálu elektrody. To má za následek trvalé snížení kapacity článku. Tomuto stavu se říká pevná elektrolytická mezifáze (SEI). Lithium sírné baterie také trpí rozpínáním objemu sírné elektrody o ~ 80 % původní velikosti, což vede k mechanickému stresu, čímž se zhorší elektrický kontakt mezi sírou a uhlíkem. Pro zmírnění následků tohoto rozpínání může být elektroda zapouzdřena do vodivého pouzdra s nadbytečným vnitřním prostorem. [34]



Obrázek 15 – proces vybíjení/nabíjení baterie lithium-síra [36]

Princip funkčnosti lithium-sírné baterie je popsán na obrázku 15. V případě vybíjení baterie (počáteční stav je nabitý –  $S_8$ ), lithiové ionty ze záporné elektrody difundují ke kladné elektrodě a elektrony se přes vnější okruh pohybují ke kladné elektrodě. V tento moment ale není baterie v plně vybitém stavu  $Li_2S$ . To z důvodu, že se síra v katodě vyskytuje ve formě velké molekuly a nemůže se v jednom kroku přeměnit zpět na  $Li_2S$ . Místo toho při reakci lithiových iontů se sirnou katodou vznikají řetězce polysulfidů lithia jako meziprodukty. Následně s dalším cyklováním nabíjení/vybíjení se tyto polysulfidy rozpadají až na  $Li_2S$ . [35]



Graf 1 - grafické znázornění chemických reakcí při cyklování vybíjení/nabíjení

## 4 Experimentální část

Vlastní experiment se věnuje sestavení lithium-sírné baterie a jejímu následnému měření při vybíjení a nabíjení při různých hodnotách okolní teploty.

### 4.1 Příprava kladné elektrody

Výroba lithium-sírného článku začala výrobou elektrodového materiálu. 10 % PVDF (pojiva) se nechalo rozpustit ve 2 ml NMP (rozpuštědla), přidalo se 30 % naváženého uhlíku a pomocí pipety se přidal 1 ml rozpouštědla. Následně se přidalo 60 % síry k již namíchané směsi pojiva a uhlíku. Poté se vše nechalo míchat 24 hodin na magnetické míchače.

Promíchaná pasta se pomocí koutovací tyče (200  $\mu\text{m}$ ) nanese na celou plochu hliníkové fólie. Následně se sklo s přilepenou fólií a nanesenou pastou dalo vysušit do sušičky se stálou předdefinovanou teplotou 60  $^{\circ}\text{C}$ .

Poté došlo na vyrážení diskových elektrod z hliníkové fólie o průměru 18 mm. Tyto elektrody byly zalisovány pomocí hydraulického lisu při lisovacím tlaku 350  $\text{kg}/\text{cm}^3$ . Zalisované elektrody se umístily do sušicí pece, která se nachází v rukavicovém boxu.

### 4.2 Složení elektrochemické měřicí cely

Pro zkompletování baterie byl použit rukavicový box JACOMEX® s argonovou atmosférou ( $<1 \text{ ppm } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). Celá lithium-sírná baterie byla kompletována do elektrochemické měřicí cely od firmy EL-CELL®. Pro zápornou elektrodu bylo použito čisté

lithium. Dále byl vložen separátor, který byl zakápnut 130  $\mu\text{l}$  elektrolytu složeného z  $\text{LiNO}_3$  a  $\text{LiTFSi}$  solí rozpuštěných v DME a DOL rozpouštědlech. Jako poslední se přidala kladná elektroda. Na anodu se vložilo závaží a celá cela se zkompletovala.

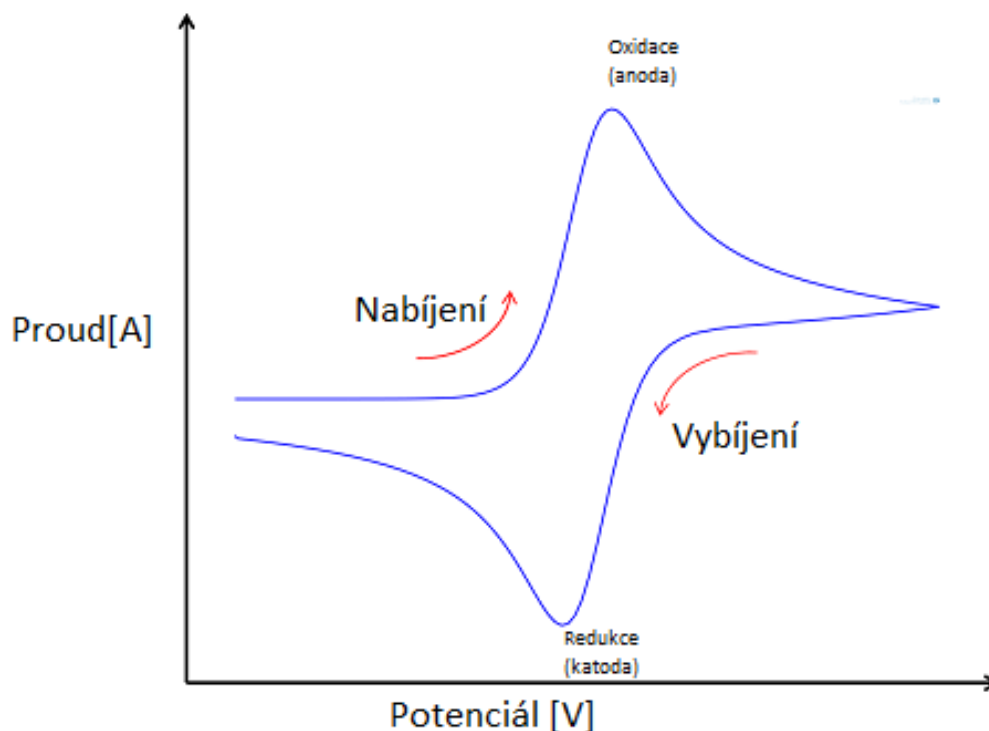
### 4.3 Použité metody měření

Pro měření experimentální části byly použity dvě měřicí metody – cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování.

#### 4.3.1 Cyklická voltametrie (CV)

Tato metoda popisuje elektrochemické děje na pracovní elektrodě. Sleduje se nárůst potenciálu na zkoumané elektrodě z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět (v potenciálovém okně) v průběhu času. Napětí je přiloženo na pracovní a referenční elektrodu, odkud je odečítáno voltmetrem. Zároveň se sleduje i změna proudu (proudová odezva). Vzhledem k tomu, že referenční elektroda (lithiová) má konstantní napětí, potenciál se mění jen na pracovní elektrodě. Hlavním významem cyklické voltametrie je ve zkoumání elektrochemických reakcí. Dá se zjistit například počet přenesených elektronů, které se do reakce zapojily, stabilita vzniklých meziproductů či stav pracovní elektrody. Měřicí cykly lze libovolně opakovat. [37]

Výstupem této metody je cyklický voltaogram (obrázek 16). Ten obsahuje uzavřenou křivku závislosti proudu na měnícím se napětí. Při samotném měření se jako základní parametry nastavují potenciálové okno a skenovací rychlost (scan rate). Ta vyjadřuje změnu napětí za jednotku času. Každé elektrochemické reakci, která proběhne při měření, odpovídá jeden pík ve voltagramu. Každý pík má své specifické údaje. Například potenciál píku, proudová hustota píku a potenciál v polovině píku. [37]



Obrázek 16 - Příklad voltagramu [37]

### **4.3.2 Galvanostatické cyklování**

Pomocí této metody je možné sledovat změnu kapacity pracovní elektrody a změnu potenciálu v průběhu cyklování článku, cyklovatelnost baterie nebo odhad ohmického poklesu. Metoda spočívá v průchodu proudem o konstantní velikosti mezi elektrodami. Tento proud se nastavuje jako násobek nebo podíl daného C-ratingu baterie. Při měření se nastavují potenciální meze.

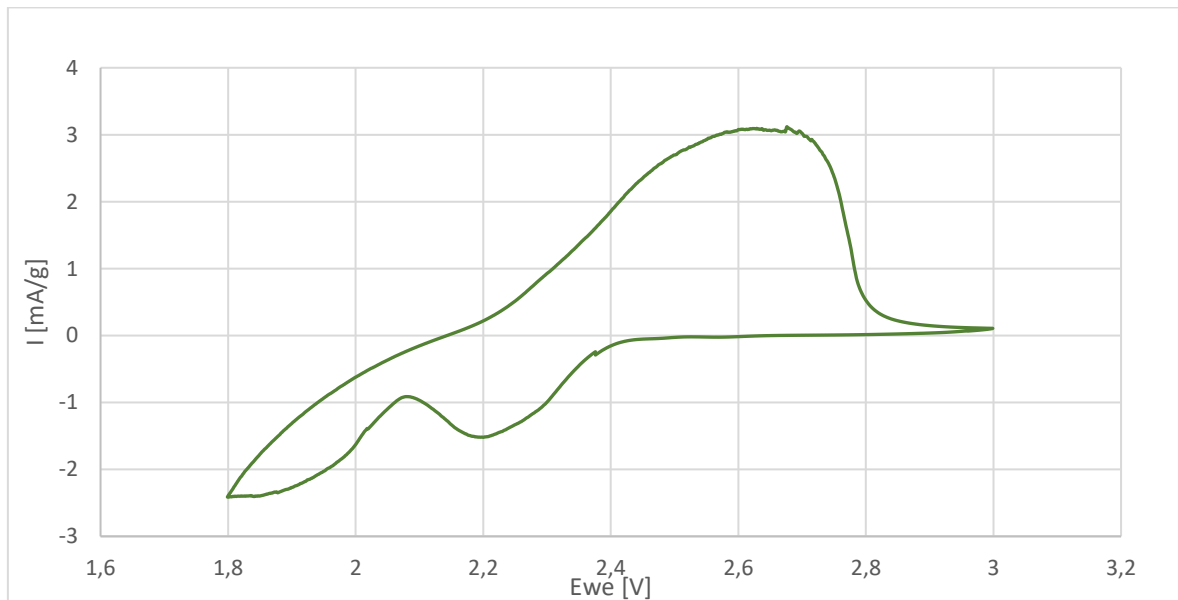


## 5 Vlastní měření

Pro měření lithium-sírných článků byly použity dvě měřicí metody: cyklická voltametrie a galvanické cyklování. Měření probíhalo za různých teplot:  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

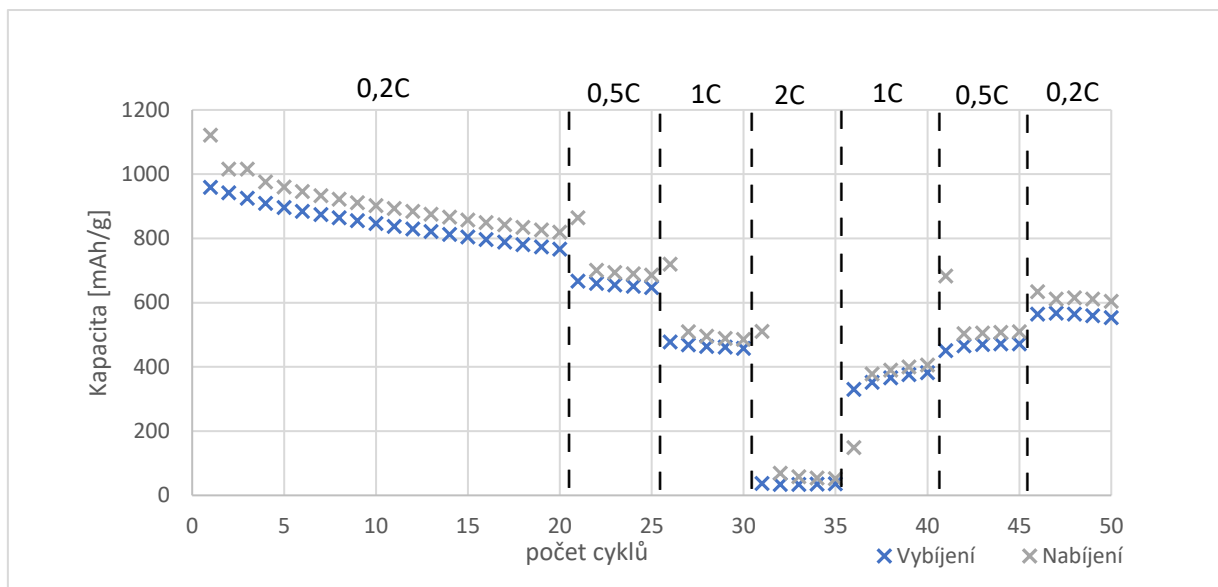
### 5.1 Měření baterie při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Baterie byla umístěna do sušárny s předdefinovanou hodnotou  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  společně s termočlánkem pro kontrolu teploty. Jako první metoda byla změřena cyklická voltametrie. Zde bylo zvoleno potenciálové okno  $1,8\text{--}3,0\text{ V}$  a skenovací rychlost  $0,1\text{ mV/s}$ . V grafu (obrázek 17) je zobrazen čtvrtý cyklus cyklické voltametrie. Vrcholy v grafu jsou způsobeny tvorbou polysulfidů. Při vybíjecím cyklu byl první vrchol odečten na hodnotě  $2,67\text{ V}$  (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ) a při nabíjecím cyklu při hodnotách  $1,90\text{ V}$  (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) a  $2,19\text{ V}$  (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ).



Obrázek 17 – graf cyklické voltametrie (baterie při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Jako druhá metoda proběhlo galvanostatické cyklování. Cyklování probíhalo s nabíjecím a vybíjecím proudem o hodnotách  $0,2\text{C}$ ,  $0,5\text{C}$ ,  $1\text{C}$  a  $2\text{C}$ . Na obrázku 19 je zobrazen graf změny kapacity baterie v průběhu cyklování při teplotě  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při hodnotě  $0,2\text{C}$  nabíjecího/vybíjecího proudu lze vidět, že počáteční kapacita baterie byla  $1121\text{ mAh/g}$ , což se liší od teoretické hodnoty  $1200\text{ mAh/g}$  pouze o  $79\text{ mAh/g}$ . Při zatížení baterie vyšším proudem se rapidně snížila její kapacita. To je nejlépe vidět při proudu  $2\text{C}$ , kde se kapacita baterie pohybuje okolo hodnoty  $35\text{ mAh/g}$ . Při opakování cyklování na stejné baterii je patrné, že hodnota kapacity nenávratně klesla. Například při nabíjení s proudem  $0,2\text{C}$  o  $394\text{ mAh/g}$ .



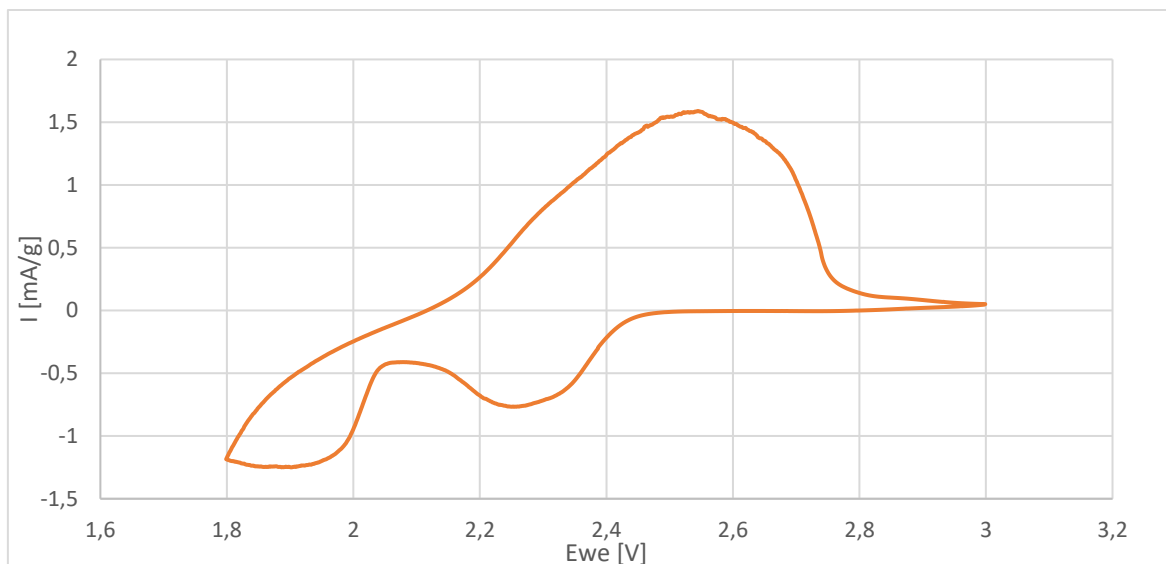
Obrázek 18 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 60 °C)

Tabulka 1 - srovnání výsledků baterie při teplotě 60 °C

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]
1	0,2C	1121,83
20	0,2C	819,69
30	1C	485,58
40	1C	381,79
50	0,2C	553,72

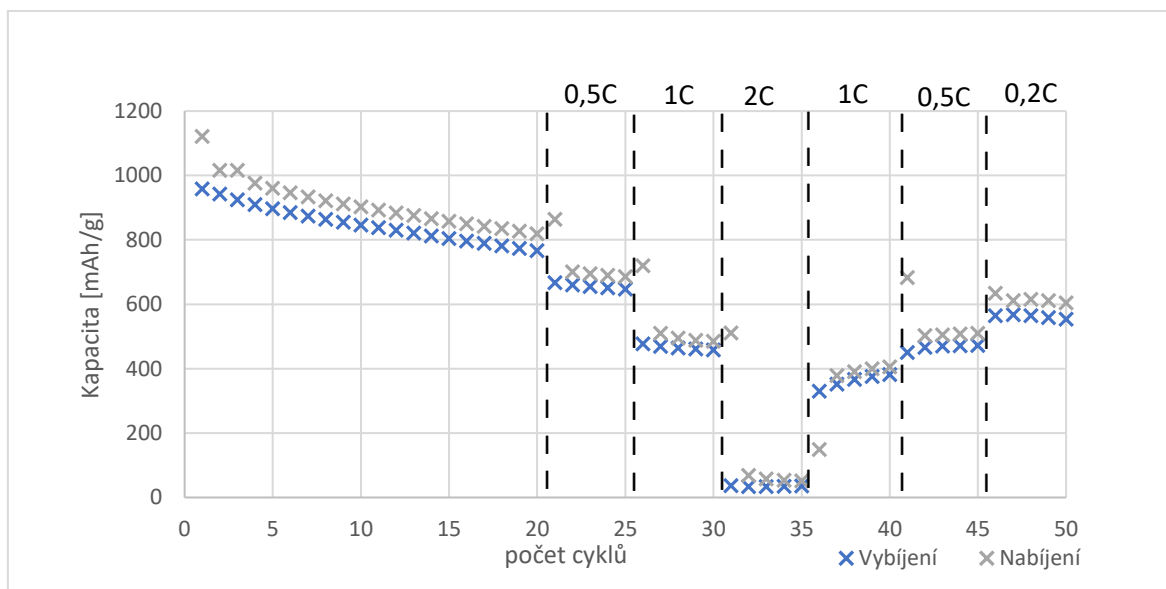
## 5.2 Měření baterie při teplotě 40 °C

V grafu na obrázku 20 je zobrazen 4. cyklus cyklické voltametrie měřené při 40 °C. Stejně jako u předchozího vzorku bylo potenciálové okno nastaveno na rozmezí 1,8–3 V a skenovací rychlost na 0,1 mV/s. Nejpatrnější pík byl při vybíjecím cyklu na hodnotě 2,54 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ) a při nabíjecím cyklu na hodnotách 1,92 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) a 2,25 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ).



Obrázek 19 - graf cyklické voltametrie (baterie při 40 °C)

Druhá metoda, galvanické cyklování, probíhalo za teploty 40 °C. Kapacita po složení baterie měla hodnotu 839,4 mAh/g. Na obrázku 21 je zobrazen graf nabíjecí a vybíjecí kapacity baterie a účinnost. V průběhu prvních 20 cyklů došlo ke ztrátě hodnoty kapacity baterie o 128,78 mAh/g na hodnotu 710,62 mAh/g. Stejně jako u předchozího vzorku, kapacita článku začala se zvyšujícím se počtem cyklů a zvyšující se hodnotou nabíjecího a vybíjecího proudu (0,2C, 0,5C, 1C a 2C) postupně klesat. Největší pokles je patrný při proudu 2C, kdy kapacita klesla na 47,9 mAh/g. Při opakování cyklování s hodnotami proudu 0,2C, 0,5C a 1C baterie nedosáhla své původní kapacity při tomto zatížení ani v jednom případě.



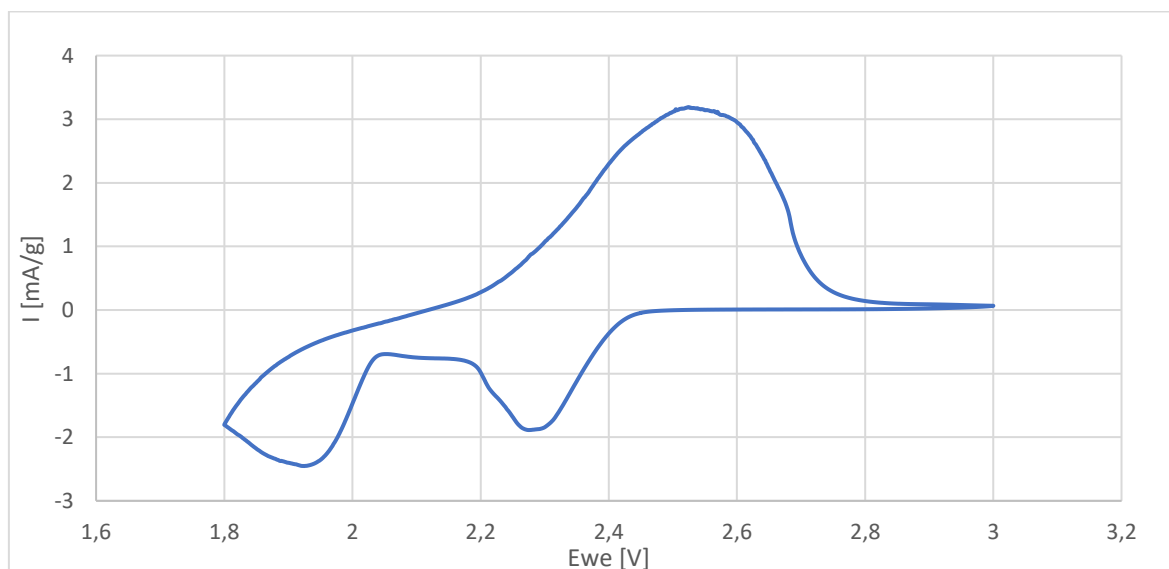
Obrázek 20 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 40 °C)

Tabulka 2 - srovnání výsledků baterie při teplotě 40 °C

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]
1	0,2C	839,40
20	0,2C	710,62
30	1C	355,86
40	1C	343,06
50	0,2C	607,50

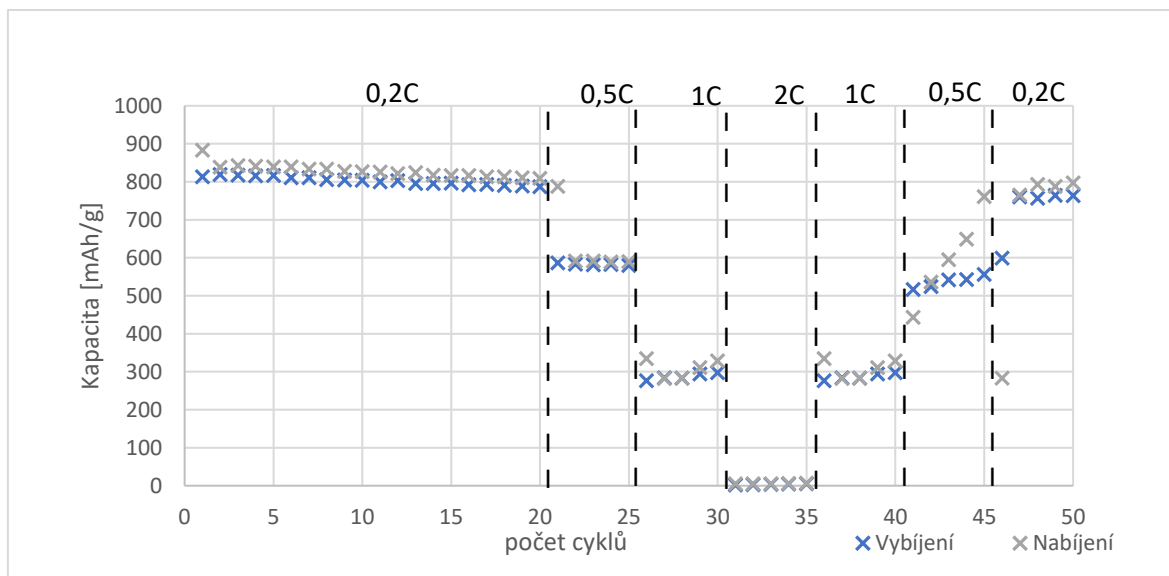
### 5.3 Měření baterie při teplotě 22 °C

V grafu na obrázku 21 je zobrazen 4. cyklus cyklické voltametrie při měření baterie za pokojové teploty 22 °C. Při potenciálovém okně 1,8–3 V a skenovací rychlosti 0,1 mV/s jsou v grafu na obrázku 21 patrné 3 píky, a to při vybíjení u hodnoty 2,53 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ) a při nabíjení u hodnot 1,92 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) a 2,27 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ).



Obrázek 21 - graf cyklické voltametrie (baterie při 22 °C)

Při galvanostatickém cyklování za pokojové teploty 22 °C byla počáteční kapacita po složení baterie 883 mAh/g. V průběhu prvních 20 cyklů, při proudu 0,2C, byl patrný jen malý pokles kapacity, a to o 84 mAh/g. Při zatížení článku proudy 0,5C, 1C a 2C je pokles kapacity znatelně vyšší. U proudu 1C, v porovnání s původní kapacitou článku, o 555 mAh/g a u proudu 2C o 875 mAh/g na hodnotu pouhých 7,3 mAh/g.



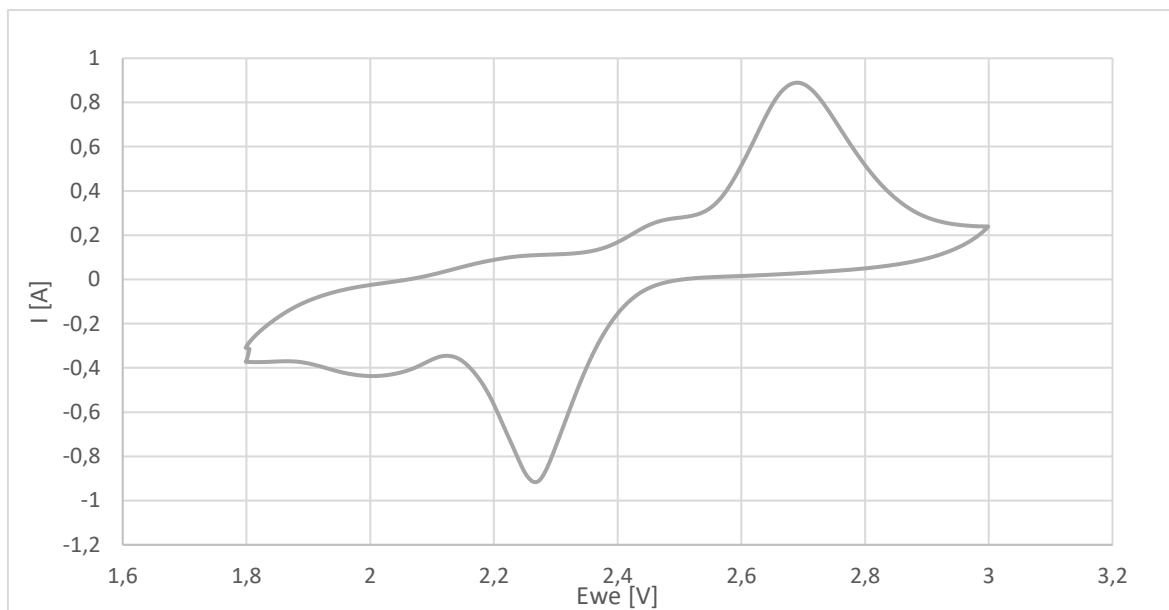
Obrázek 22 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 22 °C)

Tabulka 3 - srovnání výsledků baterie při teplotě 22 °C

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]
1	0,2C	883,28
20	0,2C	809,61
30	1C	328,25
40	1C	298,07
50	0,2C	763,80

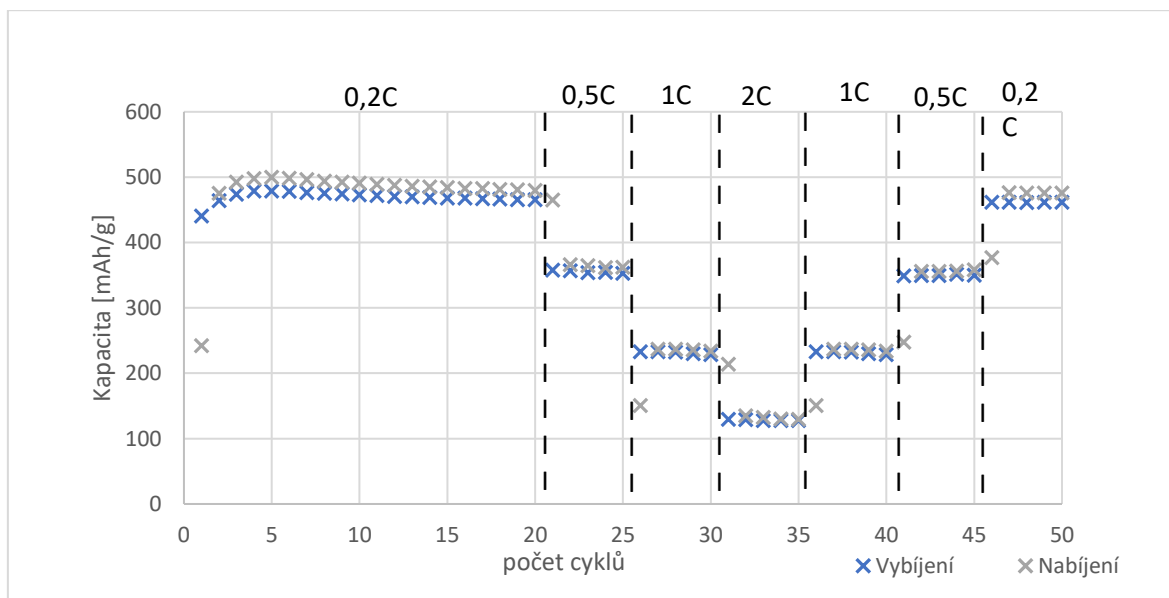
## 5.4 Měření baterie při teplotě –20 °C

Při tomto měření byla baterie umístěna do mrazícího boxu s předdefinovanou teplotou –20 °C. Při cyklické voltametii bylo zvoleno potenciálové okno 1,8–3,0 V a skenovací rychlost 0,1 mV/s. V grafu (obrázek 23) je zobrazen druhý cyklus cyklické voltametrie. Při vybíjecím cyklu byl první vrchol odečten na hodnotě 2,68 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ) a při nabíjecím cyklu při hodnotách 1,92 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) a 2,21 V (polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ).



Obrázek 23 - graf cyklické voltametrie (baterie při teplotě -20 °C)

Při galvanostatickém cyklování za teploty -20 °C je z grafu na obrázku 22 patrné, že celková kapacita baterie byla už z počátku velmi nízká (440 mAh/g při 0,2C). Ve srovnání s druhým extrémem, kterým bylo měření při 60 °C, má sice menší kapacitu, ovšem pokles kapacity v průběhu cyklování je znatelně menší. (Když vezmeme v potaz 4. cyklus při 0,2C, kde byla kapacita největší, byl její pokles oproti 20. cyklu jen 13 mAh/g.) Při opakování galvanostatického cyklování stejnými proudy se oproti původní hodnotě nepatrně zvýšila.



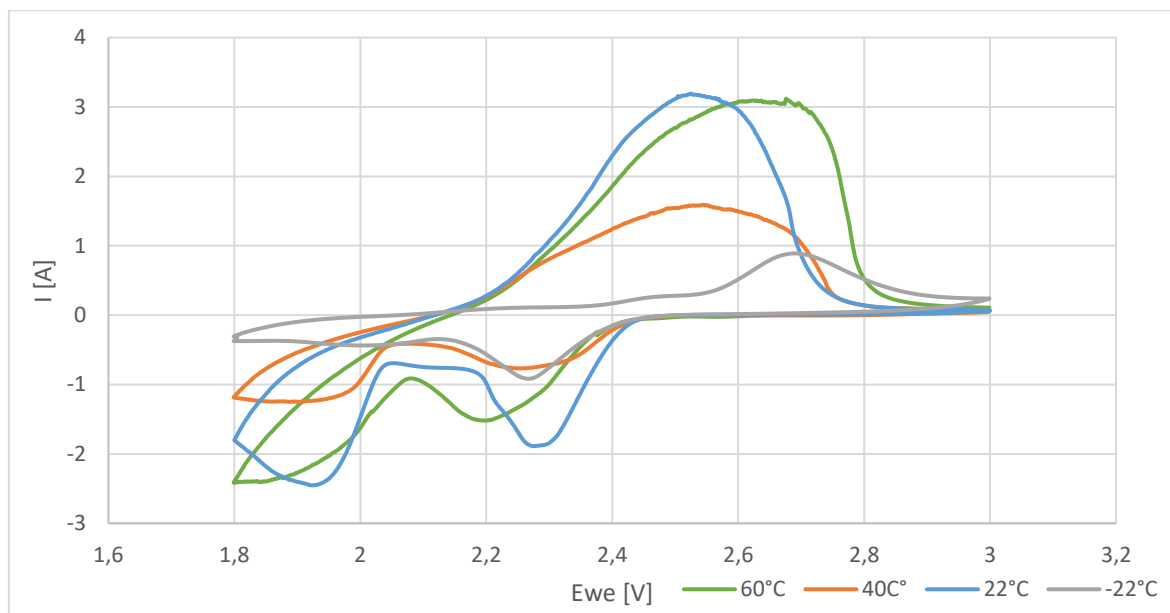
Obrázek 24 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při -22 °C)

Tabulka 4 - srovnání výsledků baterie při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]
1	0,2C	242,2
20	0,2C	479,8
30	1C	233,8
40	1C	228,45
50	0,2C	461,78

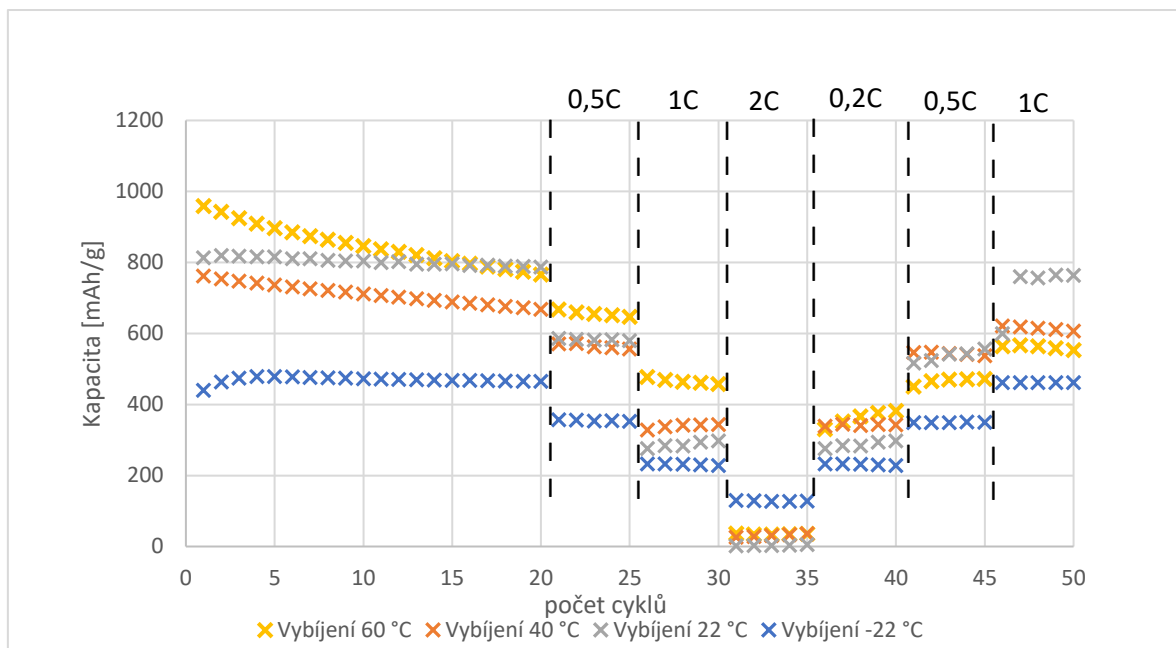
## 5.5 Srovnání jednotlivých měření

Pro srovnání grafů cyklické voltametrie všech vzorů (obrázek 26), byl u teplot  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  vybrán 4. cyklus a při teplotě  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  3. cyklus cyklování. U všech vzorků je při vybíjecím cyklu patrný jeden pík, který značí rozpad osmiatomové molekuly síry na polysulfid  $\text{Li}_2\text{S}_8$ . U nabíjecího cyklu jsou patrné dva píky, které zobrazují polysulfidy  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}_6$ . Odlišné výšky píků a jejich rozdílný posun v napěťovém oknu způsobuje vliv teploty na vzorky, kdy nižší teplota zpomaluje probíhající elektrochemické reakce.



Obrázek 25 - porovnání grafů cyklické voltametrie všech naměřených vzorků

Z grafu galvanostatického cyklování na obrázku 27 je patrné, že má baterie při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ze všech vzorků největší počáteční kapacitu a nejvýraznější pokles kapacity při zatížení vyššími proudy. Rozdíl kapacity mezi proudy 0,2C (1. cyklus) a 2C (31. cyklus) byl 1086 mAh/g. U baterie, měřené při nejnižší teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , není tento pokles oproti původní hodnotě kapacity tak markantní. Pohybuje se okolo 311 mAh/g. Při opakovaném zatížení stejných vzorků proudy 0,2C, 1C a 2C byl očekáván pokles kapacity oproti původnímu cyklu s daným proudem. Nejlépe dopadl vzorek měřený při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kde kapacita nepatrně vzrostla. Největší změna je patrná u baterie měřené za teploty  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zde se pohybuje pokles kapacity při proudu 0,2C nabíjecí kapacity okolo 395 mAh/g.



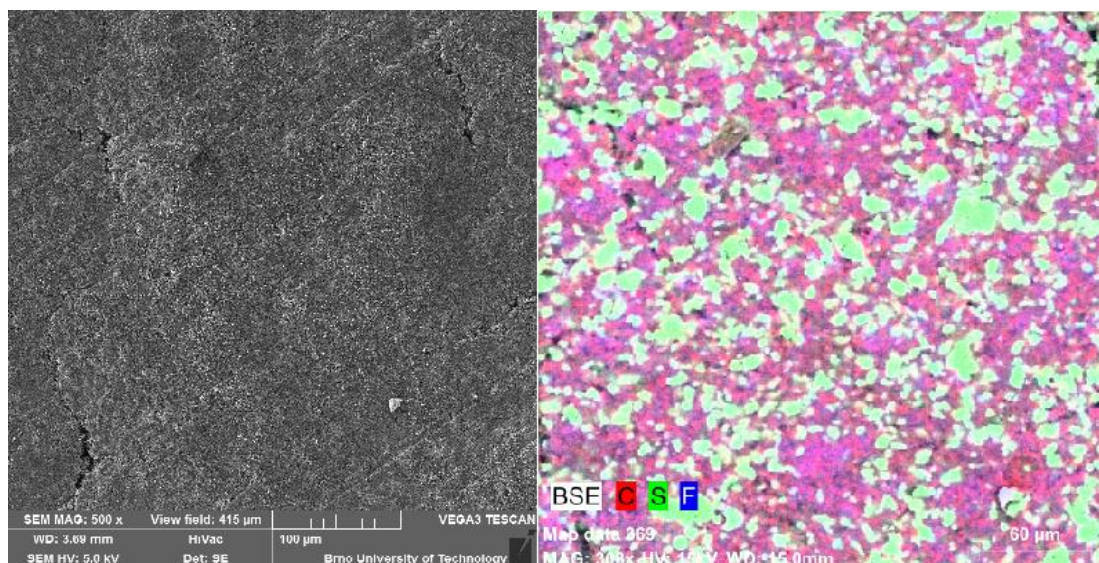
Obrázek 26 - graf porovnání vybíjecích kapacit baterií všech vzorků

## 5.6 Porovnání elektrod pod rastrovacím elektronovým mikroskopem

Po měření byly z baterií vyjmuty použité kladné elektrody, které byly analyzovány pod elektronovým rastrovacím mikroskopem. U elektrody baterie při teplotě 60 °C se separátor přilepil k elektrodě, takže ji nebylo možné analyzovat. U vzorku při pokojové teplotě došlo během rozebírání elektrochemické cely ke zničení této elektrody, proto ji také nebylo možné analyzovat.

### 5.6.1 Elektroda před měřením

Prvním výchozím vzorkem byla zvolena lisovaná neměřená elektroda. Na obrázku 28 je zobrazen povrch elektrody (vlevo) a zastoupení prvků (vpravo). Na povrchu nejsou patrné žádné větší nerovnosti ani výrazné praskliny. Zastoupení prvků je zde rovnoměrné a síra (S) je koncentrována v malých shlucích.

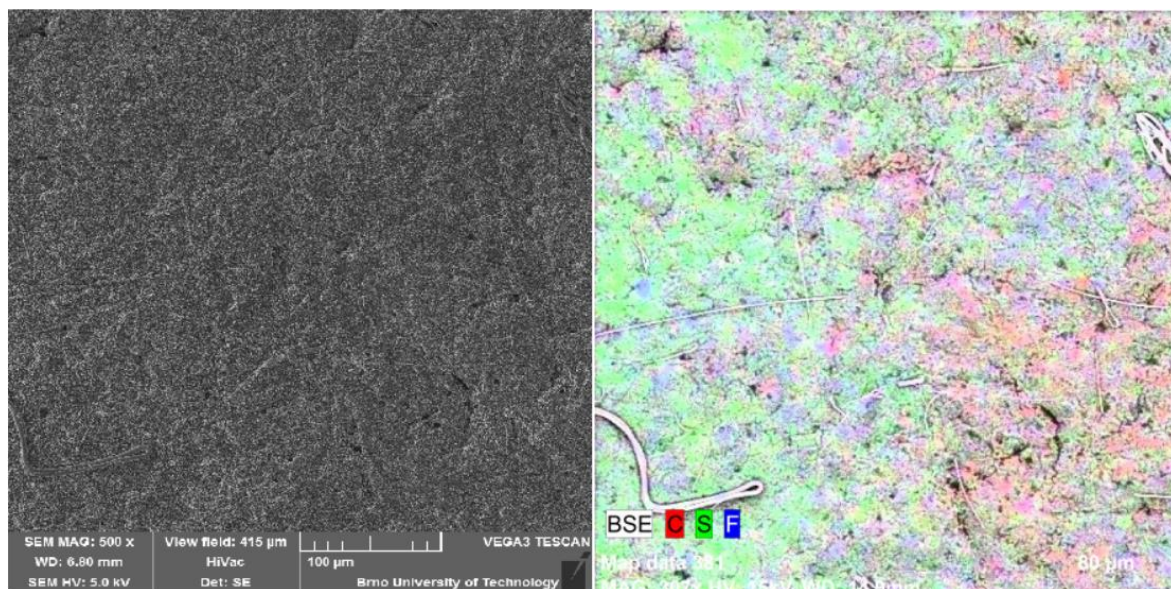


Obrázek 27 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo)



### 5.6.2 Elektroda vzorku za teploty 40 °C

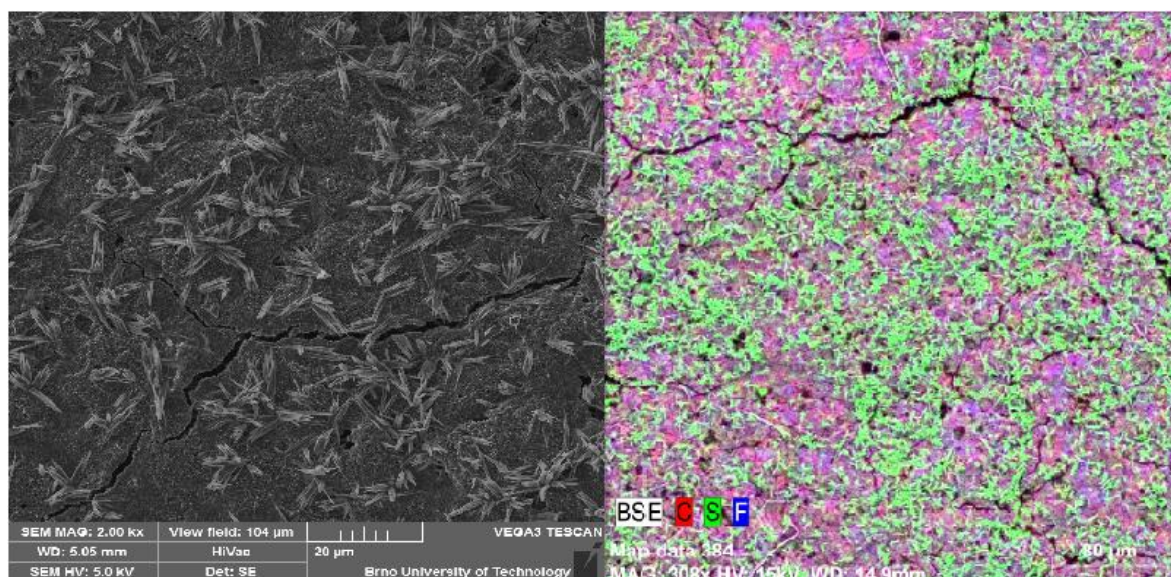
Jako druhý vzorek byla analýze podrobena elektroda z baterie měřené za teploty 40 °C. Na obrázku 29 (vpravo) lze vidět, že v průběhu cyklování baterie se část aktivních látek rozpustila a zbytek se rovnoměrně rozprostřel po elektrodě.



Obrázek 28 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo)

### 5.6.3 Elektroda vzorku za teploty -22 °C

Z analýzy elektrody z baterie měřené za teploty -22 °C (obrázek 30) jde vidět, že oproti předchozímu vzorku nedošlo k tak markantnímu rozpuštění aktivních látek. Na povrchu jsou patrné mikropraskliny, které ale mohou být způsobené manipulací nebo mohly vzniknout při vyseknutí elektrody. U jako jediného zkoumaného vzorku zde sýra zkrystalizovala.



Obrázek 29 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo)

## 6 Závěr

V rámci teoretické části bakalářské práce byly rozebrány jednotlivé typy baterií v průběhu času, jejich princip fungování a vnitřní struktura. Problematice zaměřené na lithium-iontové baterie byla věnována samostatná kapitola. Tato kapitola se zabývá jednotlivými typy lithno-iontových baterií, materiály pro kladné a záporné elektrody, jejich vlastnostmi a jejich celkovému použití. Poslední kapitola teoretické části byla věnována bateriím nové generace (next-gen battery), konkrétně tedy bateriím lithium-vzduch a lithium-síra. U lithium-sírných baterií byla podrobněji popsána celá fáze nabíjení a vybíjení akumulátoru.

Praktická část začíná vlastní výrobou elektrodového materiálu pro kladnou elektrodu, což je podrobně popsáno v kapitole 4.1. (Příprava kladné elektrody), složení elektrochemické cely a samotnému měření jednotlivých vzorků za různých teplot.

Pro měření elektrochemických vlastností sestavených lithium-sírných akumulátorů byly použity dvě měřicí metody. Cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování. Sestavené elektrochemické cely byly měřeny za různých teplot. Na základě toho, že nižší teploty zpomalují elektrochemické reakce v bateriích, se předpokládalo, že baterie při vyšších teplotách bude mít vyšší počáteční nabíjecí kapacitu než baterie při záporné teplotě.

Měření cyklické voltametrie probíhalo u všech baterií při potenciálovém okně 1,8 V–3 V a skenovací rychlosti 0,1 mV/s. V grafu (obrázek 26) jsou porovnány voltagramy všech vzorků. Ty se mezi sebou liší jen velikostí jednotlivých vrcholů, což je způsobeno okolní teplotou, která při vysokých teplotách zvyšuje a při nízkých teplotách snižuje počet elektrochemických reakcí a jejich umístění v rámci potenciálového okna.

Z porovnání galvanostatického cyklování jednotlivých vzorků (obrázek 27) jasně vyplývá, že největší počáteční kapacity dosahovala baterie měřená za teploty 60 °C (958,9 mAh/g). Tento vzorek byl ale z hlediska ztráty kapacity v průběhu cyklování nejhorší, protože během prvních 20 cyklů při proudu 0,2C došlo k poklesu o 192,41 mAh/g. Oproti tomu vzorek s nejnižší hodnotou počáteční kapacity (440 mAh/g) a jejím nejnižším poklesem v průběhu cyklování byla baterie měřená za teploty –20 °C, u které došlo během prvních 20 cyklů při proudu 0,2C ke ztrátě skoro nulové. Za kompromis mezi těmito hodnotami by se daly uvažovat oba zbývající vzorky. Vzorek měřený za teploty 40 °C vykazoval počáteční kapacitu 762,3 mAh/g a ztrátu kapacity v průběhu prvních 20 cyklů při proudu 0,2C 73,8 mAh/g. O něco lépe ale dopadl druhý zbývající vzorek, měřený za pokojové teploty 22 °C. Zde byla počáteční kapacita o něco vyšší než u baterie při 40 °C, a to 813,5 mAh/g. Ztráta kapacity v průběhu prvních 20 cyklů při proudu 0,2C byla pouhých 25,8 mAg/g. Součástí této měřicí metody bylo i zatížení baterií vyššími proudy. V grafu cyklování je proto velice patrný pokles kapacit všech vzorků při vyšším zatížení. Nejmarkantnější změna je vidět u proudu 2C, kde kromě vzorku měřeného při –20 °C baterie dosahovaly kapacit pouze v desítkách mAh/g. Jak už bylo zmíněno, baterie při teplotě –20 °C se projevila jako nejstabilnější, protože i při tomto experimentu si udržela kapacitu znatelně vyšší než ostatní vzorky, a to 129,8 mAh/g.

Závěrem lze konstatovat, že se zvyšující se teplotou se u lithno-sírných baterií zvyšuje hodnota počáteční kapacity směrem k teoretické hodnotě (1200 mAh/g). Negativním dopadem je zvýšená pasivace elektrody a tvorba SEI vrstvy, čímž dochází postupným cyklováním k trvalému snížení kapacity. V tomto experimentu se jako

ideální kompromis mezi hodnotou kapacity a cyklovatelností ukázala baterie měřená při pokojové teplotě 22 °C.

Jako další možný bod experimentu by bylo vhodné prozkoumat chování baterií v teplotě okolo 22 °C, kde se vzorek choval nejideálněji.

# Seznam použité literatury

- [1] Electrochemistry Encyclopedia: VOLTA AND THE "PILE". *Electrochemistry Encyclopedia* [online]. P.le A.Moro 5 00185 Rome, Italy: University of Rome "La Sapienza", 2009 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20120716205546/http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-v01-volta.htm>
- [2] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011, **15**(7-8), 1623-1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8>
- [3] BLOMGREN, George E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2017, **164**(1), 5019-5025 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1149/2.0251701jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0251701jes>
- [4] How to Define Anode and Cathode. *TrouthCo*. [online]. 1500 Broadway, New York, NY 10036, 2018 [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/how-to-define-anode-and-cathode-606452>
- [5] BU-106a: Choices of Primary Batteries. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/choices\\_of\\_primary\\_batteries](https://batteryuniversity.com/learn/article/choices_of_primary_batteries)
- [6] Electric Cell. *Hk-phy* [online]. 2000 [cit. 2018-11-26]. Dostupné z: [http://www.hk-phy.org/energy/commercial/cell\\_is01\\_e.html](http://www.hk-phy.org/energy/commercial/cell_is01_e.html)
- [7] Alkaline Batteries. *The electropedia* [online]. South Crescent Road, Chester, CH4 7AU: Woodbank Communications Ltd, 2005 [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/alkaline.htm>
- [8] Introduction and working method of Leclanché Cell. *Steemit* [online]. Steemit Inc., 2018 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <https://steemit.com/busy/@chnadrakant111/introduction-and-working-method-of-leclanche-cell>
- [9] Materials & Parts for Primary (Non-rechargeable) Batteries. *KANAGAWA* [online]. Tokyo 101-0047 JAPAN: Kanagawa Co., Ltd., b.r. [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: [https://www.e-kanagawa.co.jp/en/m\\_p\\_p/index.html](https://www.e-kanagawa.co.jp/en/m_p_p/index.html)
- [10] Battery Cross Sectional Drawing: Cylindrical Lithium Iron Disulfide. *Energizer* [online]. Energizer, 2000 [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: [http://data.energizer.com/pdfs/lithiuml91l92\\_xsection.pdf](http://data.energizer.com/pdfs/lithiuml91l92_xsection.pdf)
- [11] Primary cells Lithium Thionyl Chloride (Li-SOCl<sub>2</sub>). *PowerTech* [online]. PowerTech Systems, 2015 [cit. 2018-12-09]. Dostupné z:

<https://www.powertechsystems.eu/home/products/primary-cells-lithium-thionyl-chloride-li-socl2/>

- [12] ER (Lithium Thionyl Chloride Battery). *Maxell for business* [online]. maxell, 2018 [cit. 2018-11-22]. Dostupné z: [http://biz.maxell.com/en/primary\\_batteries/er\\_coin.html](http://biz.maxell.com/en/primary_batteries/er_coin.html)
- [13] Introduction to Lead-Acid Batteries. *Alternative energy* [online]. b.r. [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: [http://www.altenergy.org/renewables/lead-acid\\_batteries.html](http://www.altenergy.org/renewables/lead-acid_batteries.html)
- [14] Structure and reaction formula of batteries. *BATTERY ASSOCIATION OF JAPAN* [online]. Battery Association of Japan, 2015 [cit. 2018-11-19]. Dostupné z: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>
- [15] BU-203: Nickel-based Batteries. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/nickel\\_based\\_batteries](https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/nickel_based_batteries)
- [16] Nickel cadmium cell (NiCd). *RECHARGE* [online]. Brussels, Belgium: The European Association of Advanced Rechargeable and Lithium Batteries, b.r. [cit. 2018-11-19]. Dostupné z: <https://www.rechargebatteries.org/knowledge-base/batteries/nickel-cadmium-cell-nicd/>
- [17] Nickel metal hydride cell (NiMH). *Recharge* [online]. Brussels, Belgium: Recharge aisbl The European Association of Advanced Rechargeable and Lithium Batteries, b.r. [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: <https://www.rechargebatteries.org/knowledge-base/batteries/nickel-metal-hydride-cell-nimh/>
- [18] BU-205: Types of Lithium-ion. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_lithium_ion)
- [19] BU-808: How to Prolong Lithium-based Batteries. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-11-05]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/how\\_to\\_prolong\\_lithium\\_based\\_batteries](https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries)
- [20] Understanding Lithium-ion. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-12-09]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/archive/understanding\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/archive/understanding_lithium_ion)
- [21] ČECH, Ondřej, Jiří LIBICH, Marie SEDLAŘÍKOVÁ a Jiří VONDRÁK. Nové trendy ve výzkumu elektrodových hmot pro Lithno-iontové články. *Elektrorevue*. Brno, 2012, **2012**(4), 1-3. ISSN 1213-1539.
- [22] KAM, Kinson C. a Marca M. DOEFF. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries. *Material Matters*. University of California, Berkeley, California 94720: Lawrence Berkeley National Laboratory, b.r., **2012**(4).
- [23] Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení. *Belza* [online]. Jaroslav Belza, b.r. [cit. 2018-11-19]. Dostupné z: <https://www.belza.cz/charge/liion1.htm>
- [24] OH, Jeonghun, Dahee JIN, Kyuman KIM, Danoh SONG, Yong Min LEE a Myung-Hyun RYOU. Improving the Cycling Performance of Lithium-Ion Battery Si/Graphite Anodes Using a

Soluble Polyimide Binder. *ACS Omega* [online]. 2017, **2**(11), 8438-8444 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1021/acsomega.7b01365. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.7b01365>

- [25] Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část). *Cnews.cz* [online]. Praha: Mladá fronta a. s., 2018 [cit. 2018-11-05]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [26] KISHIDA, K., N. WADA, H. ADACHI, K. TANAKA, H. INUI, C. YADA, Y. IRIYAMA a Z. OGUMI. Microstructure of the LiCoO<sub>2</sub> (cathode)/La<sub>2</sub>/3-xLi<sub>3</sub>TiO<sub>3</sub> (electrolyte) interface and its influences on the electrochemical properties. *Acta Materialia* [online]. 2007, **55**(14), 4713-4722 [cit. 2018-11-19]. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.031. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407002947>
- [27] The 18650 battery is the gasoline of the 21st century. *Batterybro* [online]. BATTERY BRO, 2018 [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://batterybro.com/>
- [28] Basics of Battery Charging for Battery Longevity. *Battery systems* [online]. Garden Grove: Battery Systems Inc., 2016 [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://www.batterysystems.net/basics-of-battery-charging-for-battery-longevity/>
- [29] LITHIUM IRON PHOSPHATE. *Chemical structure* [online]. b.r. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://chemicalstructure.net/portfolio/lithium-iron-phosphate/>
- [30] Six Lithium-ion Battery Chemistries: Not all Batteries are Created Equal. <https://www.powerelectronics.com/> [online]. USA: Power Electronics, 2018 [cit. 2018-11-06]. Dostupné z: <https://www.powerelectronics.com/alternative-energy/six-lithium-ion-battery-chemistries-not-all-batteries-are-created-equal>
- [31] GIRISHKUMAR, G., B. MCCLOSKEY, A. C. LUNTZ, S. SWANSON a W. WILCKE. Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010, **1**(14), 2193-2203. DOI: 10.1021/jz1005384. ISSN 1948-7185. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz1005384>
- [32] BURKE, Colin M., Vikram PANDE, Abhishek KHETAN, Venkatasubramanian VISWANATHAN a Bryan D. MCCLOSKEY. Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li-O<sub>2</sub> battery capacity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2015, **112**(30), 9293-9298 [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.1073/pnas.1505728112. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1505728112>
- [33] WILD, M., L. O'NEILL, T. ZHANG, R. PURKAYASTHA a MINTON. *Lithium sulfur batteries, a mechanistic review*. 2015, **8**(12), 3477--3494. DOI: 10.1039/c5ee01388g. ISSN 1754-5692.
- [34] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>

- [35] COWIE, Ivan. All About Batteries, Part 11: Lithium Sulfur (LiS). *Eetimes* [online]. AspenCore, 2018 [cit. 2018-11-28]. Dostupné z:  
[https://www.eetimes.com/author.asp?section\\_id=36&doc\\_id=1324114](https://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1324114)
- [36] CHEN, Lin a Leon L. SHAW. Recent advances in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, **267**, 770-783 [cit. 2018-11-28]. DOI:  
10.1016/j.jpowsour.2014.05.111. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314008040>
- [37] ODDĚLENÍ TECHNICKÉ ELEKTROCHEMIE, ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE.  
*LABORATORNÍ PRÁCE č.7: CYKLICKÁ VOLTAMETRIE*. b.r.

# Seznam symbolů a zkratek

CC-CV	...	Constant current – constant voltage	
U	...	Napětí	[V]
I	...	Proud	[A]
W	...	Watt	
Wh	...	Watthodiny	
Li/Li <sup>+</sup>	...	Potenciál oproti lithiu	
Li-S	...	Lithium sirný akumulátor	
Li-FeS <sub>2</sub>	...	Lithium-železo disulfid	
LiSOCl <sub>2</sub>	...	Lithium-thionyl chlorid	
NiCd	...	Nikl-kadmiový akumulátor	
NiMH	...	Nikl-metal hydridový akumulátor	
Li-ion	...	Lithium-iontové	
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	...	Lithium mangan oxid LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
LiNiMnCoO <sub>2</sub>	...	Lithium nikl mangan kobalt oxid	
LiFePO <sub>4</sub>	...	Lithium železo fosfát	
LiNO <sub>3</sub>	...	Dusičnan lithný	
NiOOH	...	Oxid-hydroxid niklitý	
MH	...	Vodíková slitina kovu	
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	...	Lithium titan oxid	
LiNiCoAlO <sub>2</sub>	...	Lithium nikl mangan kobalt hliník oxid	
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	...	Peroxid lithia	
PVDF	...	Pojivo	
NMP	...	Rozpouštědlo	



# Seznam obrázků

Obrázek 1 - základní struktura baterie [4] .....	8
Obrázek 2 - struktura zinko-uhlíkové baterie [6] .....	9
Obrázek 3 - vnitřní struktura primární alkalické baterie [9].....	9
Obrázek 4 - vnitřní struktura lithium-železo disulfid baterie typu AA [10] .....	10
Obrázek 5 - struktura LTC baterie [12].....	11
Obrázek 6 - vnitřní struktura olověného akumulátoru [14].....	11
Obrázek 7 - vnitřní struktura NiCd baterie typu AA [16].....	12
Obrázek 8 - vnitřní struktura NiMH baterie typu AA [17] .....	13
Obrázek 9 - porovnání vybíjecí křivky grafitové (graphite) a koksové (coke) elektrody v Li-ion akumulátorech [23].....	14
Obrázek 10 – krystalová struktura katody [26].....	15
Obrázek 11 - struktura krystalové mřížky Li-mangan oxidu [18] .....	16
Obrázek 12 - článek 18650 [27].....	16
Obrázek 13 – olivínová struktura lithium železo fosfátové kladné elektrody [29] .....	17
Obrázek 14 - princip vybíjení a nabíjení Li-air baterií [32] .....	18
Obrázek 15 – proces vybíjení/nabíjení baterie lithium-síra [36].....	20
Obrázek 16 - Příklad voltogramu (37) .....	22
Obrázek 17 – graf cyklické voltametrie (baterie při 60 °C) .....	24
Obrázek 18 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 60 °C) .....	25
Obrázek 19 - graf cyklické voltametrie (baterie při 40 °C) .....	26
Obrázek 20 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 40 °C) .....	26
Obrázek 21 - graf cyklické voltametrie (baterie při 22 °C) .....	27
Obrázek 22 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při 22 °C) .....	28
Obrázek 23 - graf cyklické voltametrie (baterie při teplotě -20 °C) .....	29
Obrázek 24 - graf průběhu galvanostatického cyklování (baterie při -22 °C).....	29
Obrázek 25 - porovnání grafů cyklické voltametrie všech naměřených vzorků .....	30
Obrázek 26 - graf porovnání vybíjecích kapacit baterií všech vzorků .....	31
Obrázek 27 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo) .....	31
Obrázek 28 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo) .....	32
Obrázek 29 - Analýza povrchu elektrody pod mikroskopem (vlevo), zastoupení prvků C, S, F (vpravo) .....	32

# Seznam tabulek

Tabulka 1 - srovnání výsledků baterie při teplotě 60 °C .....	25
Tabulka 2 - srovnání výsledků baterie při teplotě 40 °C .....	27
Tabulka 3 - srovnání výsledků baterie při teplotě 22 °C .....	28
Tabulka 4 - srovnání výsledků baterie při teplotě -20 °C .....	30